Mey



CHEMIA DLA CIEBIE

Stefan Sękowski

Fotochemia domowa



Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne

Okładka, karta tytułowa, ilustracje
Katarzyna Potkańska-Malik

Redaktor
Jadwiga Sobczak

Redaktor techniczny
Zofia Chyża

Korektor
Kazimiera Kosy

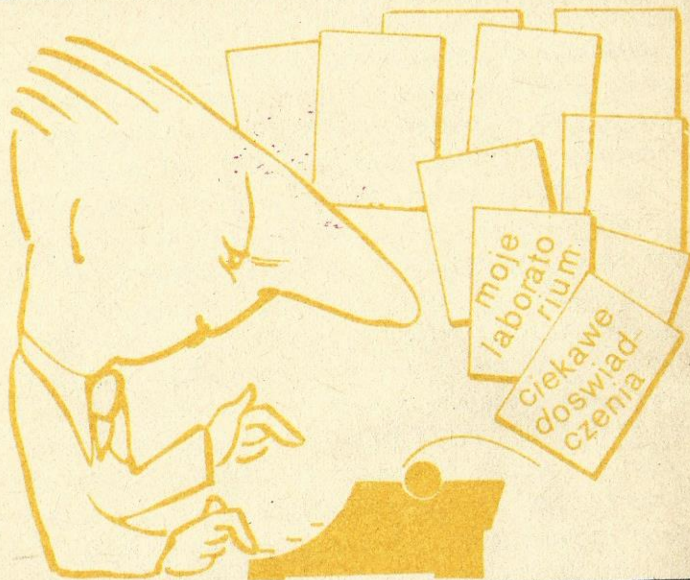


ISBN 83-02-00672-6

Warszawa 1980
WYDAWNICTWA SZKOLNE I PEDAGOGICZNE

Wydanie I. Nakład 20 000+257 egz.
Ark. druk. 8,125/32 (A5-10,80); wyd. 10,29
Zamówiono 7.XI.1978 r. Podpisano do druku 1.IX.1979 r.
Druk ukończono w styczniu 1980 r.
Zam. nr 5490/1281 Cena zł. 32,- MOiW-„16"
Papier druk. mat. kl. V, 70 g, 70×100 cm
Skład fotograficzny „Monophoto 400/8"

WSiP ZAKŁADY GRAFICZNE W BYDGOSZCZY



ZAMIAST WSTĘPU

Co tu dużo ukrywać – spotykamy się już po raz 11. Tak, tak, po raz 11. Popatrz na rysunek! Widzisz?. Zaczęło się od: galwanotechniki, potem przyszła kolej na kleje, kity, następnie na 2 tomiki ciekawych doświadczeń, elektrochemię, tworzywa sztuczne, na domowe laboratorium znów w dwóch książeczkach, była już też chemia organiczna i pierwiastki w domowym laboratorium, i tak seria książeczek „Chemia dla Ciebie"

rozrosła się do dziesięciu pozycji. Ta jedenasta książeczka poświęcona jest fotochemii.

Dlaczego akurat fotochemii, – pytasz – a nie na przykład pirotechnice, paliwom rakietowym, czy gazom łzawiącym? Twoim zdaniem taka właśnie tematyka byłaby o wiele bardziej interesująca, a doświadczenia – jakże efektowne!

Ja osobiście jestem jednak odmiennego zdania i tego rodzaju doświadczenia, a zwłaszcza pirotechniczne, określam nie efektownymi lecz efekciarskimi. Chemii tam niewiele, a ryzyko ogromne. Ot; krótki błysk, huk, może dym i po wszystkim (czasem łącznie z palcami i wzrokiem). Co z czym przereagowało, jak, dlaczego i jakie powstały produkty – oto przykłady pytań, których amatorzy efektów pirotechnicznych nie zadają z zasady. Nie można im się wcale nawet dziwić. Ich interesuje samo zewnętrzne zjawisko, a nie chemia. Nie dla nich jest niestety nasza seria. Modelarze rakiet też muszą paliwa do swych modeli szukać w swoich klubach, a nie tutaj. Pozostaje mi tylko odpowiedzieć na Twoje pytanie: – Dlaczego akurat fotochemia?

Cóż, z pytania tego wynika, że nie znasz wszystkich pozycji z serii. Na podstawie czego tak sądzę? Bo starsi Twoi koledzy, z którymi spotykam się już po raz właśnie jedenasty przy stole laboratoryjnym, dobrze wiedzą, że tematyka poszczególnych książeczek jest odzwierciedleniem ich zainteresowań. To właśnie oni poprzez swoje listy sygnalizują, co ich interesuje, jakie mają problemy i trudności.

Ponieważ w ostatnim okresie otrzymałem wiele pytań dotyczących fotografii na tkaninach, odbitek i rysunków na najrozmaitszych podłożach, postanowiłem wszystkie te zagadnienia połączyć i omówić w jednej książeczce, właśnie w „Fotochemii domowej". No, a teraz sprawa bardzo, a bardzo ważna. Dotyczy ona stylu i sposobu pracy w Twoim domowym laboratorium. Tylko, proszę Cię, nie obrażaj się, że to jest Twoja i jedynie Twoja prywatna sprawa. Otóż, wcale nie. Każde Twoje potknięcie, błąd czy drobny przypadek roznoszą się lotem błyskawicy i mobilizują opinię publiczną przeciw amatorom eksperymentu. Dlatego też przyrzeknij mi, że:

Będziesz respektował podane w książeczce wskazówki i wprost rygorystycznie przestrzegał bezpieczeństwa pracy. W czasie wykonywania doświadczeń będziesz niejednokrotnie operował substancjami palnymi, żrącymi, szkodliwymi dla zdrowia. A więc istnieć będzie pewne ryzyko. Rzecz w tym, aby to ryzyko sprowadzić do minimum. Jest to na pewno realne, trzeba tylko opanować wrodzone lenistwo, zamiłowanie do prowizorek, „śmiecioplastyki" i z zasady najpierw pomyśleć potem zrobić. Ryzyko tylko wówczas spadnie do minimum, jeżeli bezwzględnie i z żelazną konsekwencją przestrzegać będziesz wszelkich podawanych środków bezpieczeństwa.

Dopomożesz mi udowodnić całemu otoczeniu, że można eksperymentować bez wybuchów, zatruć i pożarów. Jestem szczery i przyznaję, że wcale nie żałuję Twoich poparzonych palców czy dziur w ukochanych dżinsach. Bo musisz stale pamiętać, że najmniejsze Twoje potknięcie czy najbłahszy nawet wypadek, to nie tylko sprawa Twego bezpieczeństwa, ale również przysłowiowa woda na młyn przeciwników eksperymentowa-

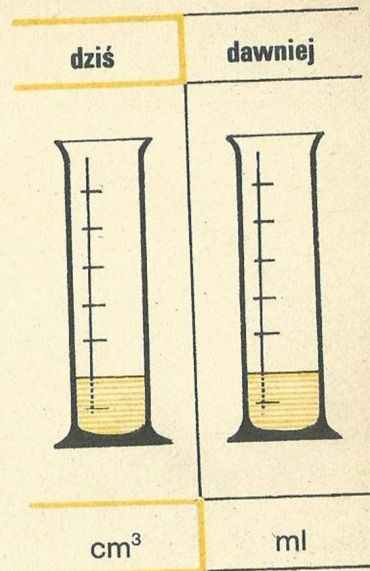
nia w warunkach domowych. Bądź więc solidarny, nie dawaj broni do rąk naszych nieprzyjaciół. A raczej odwrotnie – swą staranną pracą udowodnij otoczeniu, że eksperymentowanie chemiczne nie jest wcale niebezpieczniejsze od radioamatorstwa, metaloplastyki, rzeźbiarstwa, czy każdego innego modelarstwa. Jednak mimo najlepszych nawet chęci i staranności, **niektóre doświadczenia można wykonywać jedynie pod okiem nauczyciela lub odpowiedniego, dorosłego opiekuna.**

Co, krzywisz się, że to już słyszałeś?

Nic nie szkodzi. O bezpieczeństwie i staranności pracy w domowym laboratorium muszę powtarzać stale, aby z kolei w Tobie wytworzyły się odpowiednie odruchy i przyzwyczajenia.

Jeszcze więc raz apeluję, abyś swą ostrożną pracą stał się ambasadorem bezpiecznego eksperymentu chemicznego. Wierzę, że mogę na Ciebie liczyć w tej materii i że pomożesz mi, i co najważniejsze – początkującym chemikom, którzy dopiero torują sobie drogę do założenia własnego laboratorium.

Apeluję również, podobnie jak i w poprzednich książkach, abyś, już tylko dla swoich potrzeb, prowadził dziennik pracy. Co prawda w Twoim wieku nie miewa się jeszcze sklerozy, ale za to żyjesz w czasach tak szybkiego przepływu wiadomości, że może Ci się zdarzyć zapomnieć, co z czym zmieszałeś poprzedniego dnia i potem nie będziesz wiedział czemu zawdzięczasz powodzenie, albo w którym momencie popełniłeś błąd. Powierz też swojemu dziennikowi obserwacje i uwagi,



jakie nasuną Ci się podczas pracy. I jeszcze jedną rzecz mam Ci do powiedzenia.

Zgodnie z obowiązującym już w kraju międzynarodowym układem jednostek miar SI, i my będziemy się w tej książeczce i we wszystkich dawniejszych, ale świeżo wznawianych, posługiwali m.in. centymetrami sześciennymi (cm^3) zamiast mililitrami (ml) do wyrażenia objętości. W praktyce nic się właściwie nie zmieni, bo kolbka miarowa dajmy na to o pojemności 100 ml, będzie nadal mieściła do kreski 100 ml wody destylowanej o temp. 20°C, tyle tylko, że zamiast w mililitrach objętość wyrażona zostanie w centymetrach sześciennych. Tak więc jak dawniej 1 l zawierał 1000 ml, tak teraz 1 dm^3 zawiera 1000 cm^3. Podobnie, dawna jednostka ilości ciepła, kaloria, w układzie SI zastąpiona jest dżulem, a jednostka ciśnienia, atmosfera – paskalem. Na marginesie tych zmian dodam Ci jeszcze, że w książkach wydawanych około 20 lat temu i dawniej, objętości podawane były w centymetrach sześciennych. W latach sześćdziesiątych wprowadzono mililitry. Będziesz się więc stykał zarówno z mililitrami, jak i z centymetrami sześciennymi. Mam nadzieję, że dasz sobie z tym radę. I starym już zwyczajem przypominam: jeżeli masz

kłopot zupełnie nierozwiązalny, pytanie, które mimo poważnych poszukiwań nie ma wciąż odpowiedzi, gdy reakcje kilkakrotnie powtarzane nie chcą wychodzić i ogarnia Cię już „czarna rozpacz", pisz na adres:

Dział Łączności z Czytelnikami
Redakcja *Młodego Technika*
ul. Spasowskiego 4.
00-389 Warszawa.

PREZENTACJA FOTOCHEMII 1



Moja odpowiedź brzmi: i tak i nie, przy czym zdecydowanie bardziej nie niż tak. Po prostu fotografią jako taką, a więc samą techniką wykonania i reprodukcji zdjęć zajmować się nie będziemy. Teraz już nic nie rozumiesz, a z wyrazu Twoich oczu odczytuję pytanie:

– *No to, co tu właściwie jest grane?* „Grana" będzie fotochemia, a ściślej – jeden z jej ważnych działów, jakimi są reakcje chemiczne zachodzące pod wpływem światła, wykorzystywane w technice reprodukcji rysunków i obrazów. Zacznijmy więc może od tego, czym właściwie jest fotochemia? W naukach mamy już bardzo daleko posuniętą specjalizację. Weźmy jako przykład samą chemię. Z grubsza biorąc, dzieli się ona na chemię nieorganiczną, organiczną i fizyczną. Dalej przychodzi już podział na poszczególne dziedziny praktyczne i związany z tym sam warsztat pracy. Mamy więc biochemię, geochemię, agrochemię, czy właśnie fotochemię.

Ta ostatnia, jak Ci już przed chwileczką wspomniałem, jest działem chemii, poświęconym reakcjom zachodzącym pod wpływem światła. A więc, czy to będzie brązowienie Twojej skóry pod wpływem słońca lub światła kwarcówki, synteza chlorowodoru, bielenie płótna na słońcu, czernienie halogenków srebra na świetle, płowienie barwników, czy też doniosłe przemiany fotosyntezy zachodzące w zielonych liściach roślin, wszystkie te procesy i jeszcze wiele innych nie wymienionych, a pozornie tak różnych, łączy wspólna cecha. – Mianowicie:

procesy zachodzące tu są wynikiem reakcji chemicznych wywołanych czy też zainicjowanych przez światło.



W ciemności, czyli bez dostępu światła, roślina nie urośnie, Ty się nie opalisz i nie wykonasz zdjęcia fotograficznego, szare lniane płótno nie zbieleje, a barwna tkanina nie spłowieje, zaś z mieszaniny chloru i wodoru nie powstanie chlorowodór.

Fotochemia zna wiele typów reakcji.

Kiwasz głową, że już o tym była mowa.

Nie, mój kochany, dotychczas była tylko mowa o ich rodzajach, a więc o asymilacji dwutlenku węgla, czy czernieniu halogenków srebra. Teraz przyszedł już czas, aby poznać typy reakcji fotochemicznych. Zacznijmy od pieca:

w reakcjach fotochemicznych działanie światła polega na pochłonięciu przez cząsteczkę substancji kwantu energii świetlnej, czyli fotonu.

Dopiero gdy foton zostanie pochłonięty, w cząsteczkach substancji zajść mogą najróżniejsze reakcje.

Widzę, że kręcisz głową, bo coś Ci się tu nie zgadza.

Już wiem, o czym myślisz. Normalnie mówiąc o świetle mamy na myśli różnej długości fale elektromagnetyczne. Tymczasem ja mówiąc o świetle zacząłem od wymienienia foto-

nów, czyli kwantów energii świetlnej. Zupełnie więc słusznie zadajesz pytanie:

– *Czym więc jest światło: falą czy cząsteczką?*

Weź, proszę, monetę, na przykład dwuzłotową. Po jednej stronie widzisz na niej orła, a po drugiej tzw. reszkę – napis „2 zł" wkomponowany w gałązkę.

I teraz ja się pytam:

– Czy moneta ta jest orłem, dokładniej – wizerunkiem orła?

– Nie – odpowiadasz.

– A może w takim razie jest reszką?

– Też nie – stwierdzasz.

I słusznie. Moneta nie jest ani orłem ani reszką, lecz krążkiem metalu posiadającym po obu stronach różne rysunki.

Podobnie jest i ze światłem. Nie ma ono ani charakteru tylko falowego, ani tylko cząsteczkowego, a więc korpuskularnego.

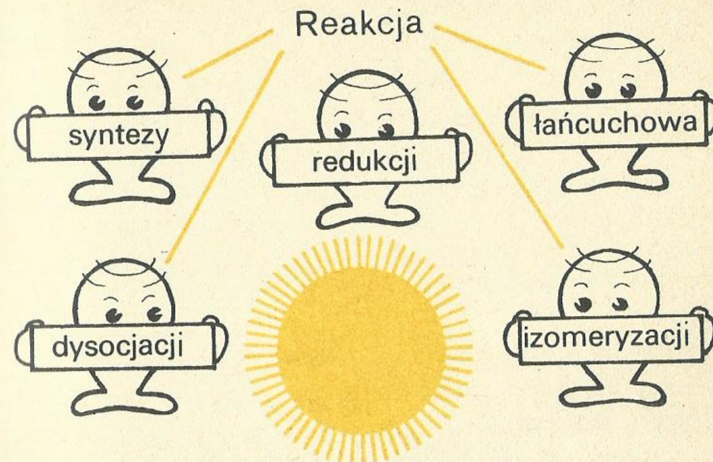
Stąd odpowiedź na Twoje wcale nie proste pytanie brzmi:

światło jest rodzajem materii, która w pewnych doświadczeniach ujawnia swą strukturę falową, a w innych – strukturę korpuskularną.

W interesujących nas doświadczeniach fotochemicznych dominuje struktura korpuskularna, kwantowa. **Energię kwantu energii świetlnej,** czyli fotonu wyrażamy wzorem

$$E = h \cdot \nu$$

Z wzoru tego wynika, że energia niesiona przez kwant jest proporcjonalna do częstości ν (grecka litera *ni*) pomnożonej przez tzw. **stałą Plancka** – *h*.



A teraz podam Ci przykłady reakcji, które mogą zostać zapoczątkowane przez pochłonięcie kwantów energii;

– atomizacja: $AgBr + h\nu \rightarrow Ag^{\circ} + Br^{\circ}$;

– syntezy: $2O_2 + h\nu \rightarrow O^{\circ} + O^{\circ} + O_2 \rightarrow O_3 + O^{\circ}$

– redukcji: $Fe^{3+}(C_2O_4)^{2-} \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+} + (C_2O_4)^{-}$;

– łańcuchowa: $Cl_2 + h\nu \rightarrow 2Cl^{\circ}$

$Cl^{\circ} + H_2 \rightarrow HCl + H^{\circ}$

$H^{\circ} + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl^{\circ}$

$Cl^{\circ} + H_2 \rightarrow HCl + H^{\circ}$, itd;

– izomeryzacji:

```
H–C–COOH               HOOC–C–H
  ||        + hν →           ||
H–C–COOH                  H–COOH
kwas                   kwas
maleinowy              fumarowy
```

Tak zwana **cząsteczka wzbudzona**, czyli cząsteczka, która pochłonęła foton, może w przeciągu bardzo krótkiego czasu, około 10^{-8} sekundy, albo przereagować z inną cząsteczką, albo utracić uzyskaną energię i wrócić do stanu podstawowego. Zbiorowisko cząsteczek tracąc pochłonięte kwanty energii świeci, a obserwowane wtedy zjawisko nazywamy **fluorescencją**, ale tylko w przypadku, kiedy trwa krótko po naświetleniu. Jeżeli trwa dłuższy czas po naświetleniu, wtedy mówimy o **fosforescencji**. Tyle o fotochemii powinieneś zapamiętać.

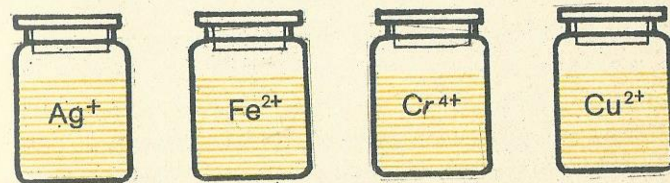
Z wielkiej liczby reakcji i procesów, zachodzących pod wpływem światła, w książeczce tej zajmiemy się tylko jednym ich typem. Będą to reakcje fotochemiczne, stosowane w różnego rodzaju technikach utrwalania rejestracji, czy też reprodukcji wszelkiego rodzaju obrazów.

Naciskając spust migawki aparatu fotograficznego, Ty i Twoi koledzy z zasady nie interesujecie się procesami, jakie wtedy zachodzą w warstewce emulsji światłoczułej, ani później, w trakcie wywoływania i utrwalania negatywów oraz pozytywów.

Tymczasem właśnie nas, chemików eksperymentatorów powinny obchodzić i interesować przede wszystkim reakcje i procesy chemiczne. Dlatego pozostaw fotografikom dobór aparatów, umiejętność kompozycji, wyszukiwanie motywów i technikę pracy ciemniowej, a sam zajmij się w pierwszym rzędzie reakcjami wywoływanymi przez światło. Inaczej mówiąc: książeczka ta nie jest następnym poradnikiem fotograficznym, ale zbiorem ciekawych doświadczeń z jednej dziedziny fotochemii, i to doświadczeń możliwych do wykonania w domowym laboratorium.

Oczywiście, jak tego już wymaga tradycja książeczek z serii „Chemia dla Ciebie", nie będzie to tzw. sztuka dla sztuki. Podam Ci wiele konkretnych zastosowań. Jednak jeszcze raz uprzedzam i zapowiadam: fotografią klasyczną, artystyczną, zajmować się nie będziemy. Przykładowo – fotograficy oprócz związków srebra do wykonania pięknych, o wysokich walorach artystycznych fotografii, wykorzystują światłoczułe związki żelaza i chromu. My również tak postąpimy, ale nie w celu uzyskania efektownych fotografii, lecz przede wszystkim w celu poznania samego mechanizmu reakcji. Postaramy się więc wspólnie przy stole laboratoryjnym poznać różne reakcje fotochemiczne od najtypowszych, powszechnie w fotografii znanych, aż do bardzo rzadko stosowanych, i to wyłącznie w technice, a nie w fotografice.

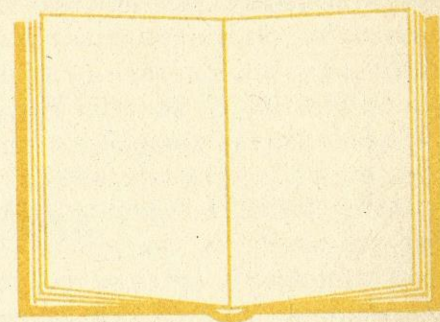
Niejako produktem wtórnym naszych doświadczeń będą różne śmieszne, pomysłowe, a może dziwne drobiazgi, które przy okazji da się wykonać. Będą to, krótko mówiąc, różnego typu rysunki i obrazy na najprzeróżniejszych podłożach. Już w samym doborze słów ostatniego zdania kryje się motyw przewodni naszego postępowania.



Nie mamy zamiaru konkurować z fotografikami, natomiast chcemy poznać reakcje fotochemiczne, stosowane w technice reprodukcyjnej i z ich pomocą wykonać najrozmaitsze obrazy czy rysunki, ale bez żadnych ambicji artystycznych. Powiedzmy sobie szczerze, czasem przez zbieg okoliczności czy też przypadkowy dobór zestawu barw, może Ci wyjść zwyczajna szmira. Tak, używam tego określenia z całą świadomością. Daleki jestem od namawiania Cię do celowej i świadomej fabrykacji rzeczy nieartystycznych, ale dla mnie znacznie ważniejsze jest w tej chwili poznanie przez Ciebie mechanizmów reakcji i opanowanie zdolności eksperymentatorskich, niż walory artystyczne uzyskanych obrazów. Chociaż i na to radziłbym Ci w drugiej kolejności poświęcić trochę czasu, wysiłku i inwencji.

Wykorzystując reakcje fotochemiczne, będziesz mógł wykonać różne praktyczne przedmioty: barwne metalowe plakietki, tabliczki znamionowe, formę do druku sitowego, skalę na szkle, dowolne wklęsłe i wypukłe rysunki, napisy i podziałki na metalach. A czy nie jest przyjemnie posiąść umiejętność wytwarzania obrazów na tkaninach, drewnie, tworzywach sztucznych, ceramice? – Na pewno tak. Eksperymentować będziemy z różnymi światłoczułymi substancjami, np.: związkami srebra, żelaza, chromu, miedzi. Taki zakres doświadczeń z fotochemii postanowiłem omówić z Tobą w tej książeczce.

Celowo natomiast pominąłem **fotosyntezę**, nie omawiam reakcji zachodzących w skórze pod wpływem promieni nadfioletowych, ani też nie analizuję mechanizmu płowienia barwnika. Są to reakcje bardzo ciekawe, na pewno godne opisania przez kogoś w formie praktycznej. W zakres tej książeczki jednak nie wejdą.



MIGAWKI Z DZIEJÓW FOTOGRAFII 2

Nie mam wcale zamiaru wygłaszać pogadanki o historii rozwoju fotografii. Chcę natomiast zapoznać Cię z paru ważnymi odkryciami, ponieważ ich dzieje nierozerwalnie wiążą się z tematyką naszej książeczki, a więc utrwalaniem obrazów na drodze fotochemicznej.

Schultze i chlorek srebra

Posłuchaj więc, proszę.

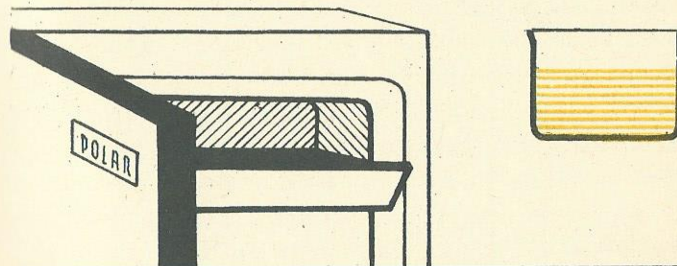
Średniowieczni alchemicy wiedzieli, że kryształki azotanu srebra, normalnie białe, oraz potarte nimi przedmioty, wystawione na działanie światła po pewnym czasie całkowicie

czernieją. Pierwszym człowiekiem, o którym ze źródeł już historycznych wiemy, że stosował związki srebra do prymitywnego utrwalania obrazów, był niemiecki lekarz, Heinrich SCHULTZE. Schultze chciał wynaleźć substancję, która wystawiona na działanie słońca, mogłaby następnie długo świecić w ciemności. Wiedział z własnego już doświadczenia, że związki srebra są szczególnie czułe na działanie światła i dlatego będą się najlepiej nadawały do jego celów. W pracy swej Schultze doszedł do zadziwiających, choć wcale nie zamierzonych rezultatów. Oto w roku 1727, zamiast substancji – magazynu światła, odkrył związek bardzo szybko i silnie czerniejący na słońcu. Związkiem tym był **chlorek srebra AgCl.**

Jeżeli jesteś przygotowany, to od razu możemy odtworzyć odkrycie niemieckiego lekarza sprzed 250 lat. Potrzebny tu będzie **azotan srebra $AgNO_3$** i sól kamienna, a więc **chlorek sodu NaCl.** Dokładne przepisy, z czego i jak w domowych warunkach otrzymać azotan srebra, podałem Ci już w książeczce *Pierwiastki w moim laboratorium,* więc nie ma potrzeby do tego powracać.

W tym momencie przypominam Ci i przestrzegam Cię – pracuj rozważnie, z całą świadomością, że roztwór $AgNO_3$ jest zdradliwy. Początkowo bezbarwny, gdy wyschnie od razu czernieje. Dlatego palce, ubranie, stół, firanki, słowem wszystko co znajduje się w zasięgu Twojego stołu, jeżeli tylko pobrudzisz roztworem $AgNO_3$ – zczernieje. I mało tego – niczym się już nie da wywabić. Wyjątek stanowi tu tylko skóra na Twoich palcach, której też nie uda się umyć, ale chociaż po kilku dniach się złuszczy.

szron z lodówki – woda destylowana

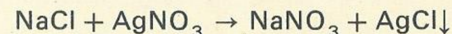


No możemy się zabrać do pracy. Probówkę napełnij do połowy wodą destylowaną (a jeżeli jej nie masz, to wodą uzyskaną ze stopnienia szronu, jaki zawsze pokrywa zamrażalnik domowej lodówki). W wodzie rozpuść 2–3 małe kryształki $AgNO_3$. Osobno, w drugiej probówce rozpuść ćwierć łyżeczki chlorku sodu NaCl. (Oba roztwory są bezbarwne i klarowne, prawda?) A teraz do roztworu $AgNO_3$ wkraplaj powoli roztwór NaCl. Widzisz, co się dzieje? Już dodanie pierwszej kropli NaCl powoduje zmętnienie i wytrącenie się białego serowatego osadu, który powoli opada na dno.

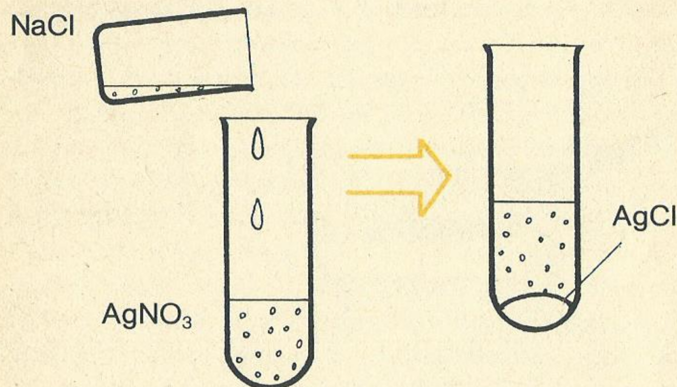
Roztwór NaCl dodawaj po kropli tak długo, aż przestanie się już wytwarzać biały osad. Pytasz:

– *Co to jest za osad? Po co go strącamy?*

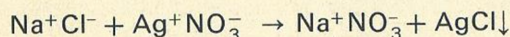
Popatrz na równanie reakcji:



$$NaCl + AgNO_3 \rightarrow NaNO_3 + AgCl\downarrow$$



lub inaczej, jonowo, można je zapisać:



$$Na^{+}Cl^{-} + Ag^{+}NO_3^{-} \rightarrow Na^{+}NO_3^{-} + AgCl\downarrow$$

czyli, w roztworze wodnym aniony chloru Cl^{-} łącząc się z kationami srebra Ag^{+}, dają nierozpuszczalny osad chlorku srebra AgCl. Właśnie skierowana do dołu strzałka (umieszczona za symbolem $AgCl\downarrow$) informuje, że związek jest nierozpuszczalny i w postaci osadu opada na dno naczynia.

Warto zapamiętać tę reakcję strącania się AgCl, ponieważ przeprowadzając ją możesz bardzo szybko i łatwo wykryć obecność kationów srebra, jak też anionów chlorkowych i jego krewnych, ale o tym – potem.

Teraz odsącz chlorek srebra, rozłóż go cienką warstewką na bibule i wystaw na działanie promieni słonecznych. Minęło

dopiero 5 minut, a Ty już się denerwujesz, że nic się nie dzieje! Spokojnie, bez nerwów. Gwarantuję Ci, że pewna reakcja już dawno została zapoczątkowana, tylko Ty jeszcze nie widzisz jej skutków. No, zaczęło się prawda? W porównaniu z bibułą, dawniej biały, a więc prawie na jej tle niewidoczny, osad AgCl jakby zszarzał, a teraz przybiera wyraźnie fioletowy kolor. Na Twoich oczach zachodzi reakcja fotochemiczna. Oto pod wpływem światła AgCl zmienia barwę, fioletowieje, a następnie czernieje. Wracamy do odkrycia Schultza. W porównaniu z azotanem srebra, chlorek srebra używany przez Schultza czerniał wyjątkowo szybko.

Schultze napełniał butelki mieszaniną chlorku srebra z kredą, do szkła przykładał papierowe szablony liter, a całość wystawiał na działanie słońca. Po paru minutach chlorek czerniał z wyjątkiem miejsc osłoniętych przez szablony. W ten sposób na czarnym tle powstawały wyraźne białe litery. Innym razem zamiast liter niemiecki lekarz do ścianek butelki przykładał liście lub motyle i otrzymywał ich jasne sylwetki na zczerniałej powierzchni chlorku srebra. Trudno zabawę tę, bo tak traktował sam wynalazca swe odkrycie, nazwać już fotografią. Efekty były w każdym razie bardzo krótkotrwa-

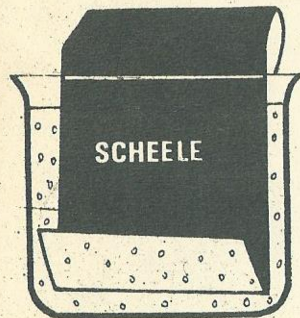


łe, po zdjęciu szablonu biały rysunek odtworzony na chlorku srebra pod wpływem światła szybko czerniał, a tym samym cały obraz ginął.

Scheele i amoniak

Następnego, bardzo waznego zresztą kroku, który jednak niestety poszedł całkowicie w zapomnienie, dokonał w roku 1777 znany chemik szwedzki Karol SCHEELE. Zostawił on opis następującej metody:

– *Na papier pokryty chlorkiem srebra kładzie się np. szablony liter i całosc wystawia na działanie słońca. W miejscach niezakrytych szablonami chlorek srebra czernieje. Następnie papier zanurza się w roztworze amoniaku NH_3 aq. Roztwór ten rozpuszcza tylko niezczerniały chlorek srebra, a więc chlorek z miejsc poprzednio nienaświetlonych. W ten sposób, dzięki usunięciu resztek chlorku srebra, obraz na papierze zostaje utrwalony, ponieważ przestaje już być wrażliwy na działanie światła.*

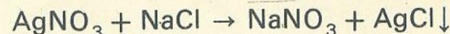


Niestety, genialnym tym odkryciem, po przedwczesnej

śmierci szwedzkiego chemika, nikt się bliżej nie zajął. Widzę, że masz ochotę powtórzyć również doświadczenie Scheela. Proszę bardzo:

Wykonaj jakiś napis czy rysunek czarnym długopisem na kalce kreślarskiej. Tylko nie przesadzaj – nie powinien on być większy niż pudełko zapałek. Jeżeli wolisz, to zamiast rysować, użyj do doświadczenia żyletkę. Weź teraz arkusik białego papieru np. maszynowego, potnij go na kawałki wielkości kart pocztowych. W probówce napełnionej wodą destylowaną rozpuść ok. 0,5 g $AgNO_3$, kartę papieru połóż na płytce szklanej i za pomocą pędzelka zwilż całą roztworem $AgNO_3$. Gdy tylko zwilżysz całą karteczkę, połóż na niej bibułę nasyconą wodnym roztworem NaCl. Od tej chwili nie wolno Ci już pracować przy pełnym świetle dziennym czy też jasnym oświetleniu sztucznym. Podobnie jak miłośnicy fotografii, tak i Ty musisz dalsze czynności wykonywać przy świetle pomarańczowym. Jeżeli jesteś uparty, bądź niewierny, to – proszę bardzo – pracuj sobie przy pełnym świetle, tylko zeby potem nie było pretensji, że doświadczenie nie wyszło. (O rodzajach i roli światła w różnych pracach fotochemicznych pomówimy zresztą obszerniej w następnym rozdziale.)

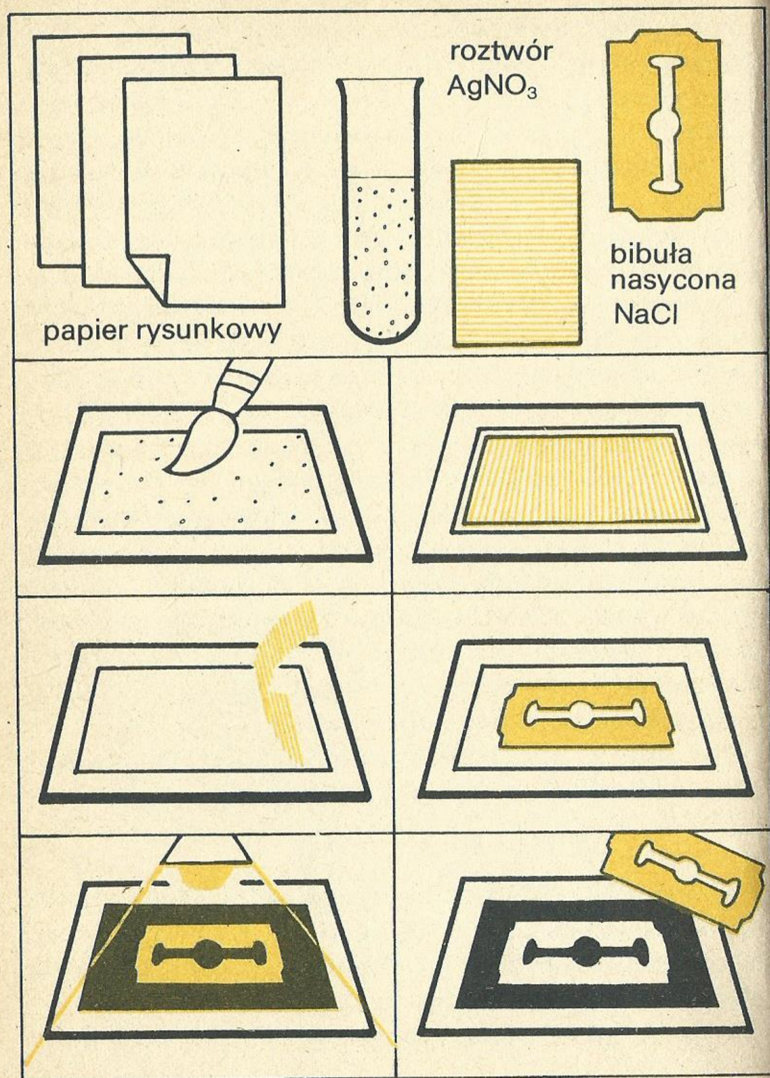
Po nałożeniu bibuły nasyconej NaCl, na powierzchni karteczki papieru zajdzie, znana Ci już reakcja:



$$AgNO_3 + NaCl \rightarrow NaNO_3 + AgCl\downarrow$$

z tym, że utworzony AgCl pokrywać będzie cieniutką, lecz równomierną warstewką całą karteczkę. Po 2–3 minutach bibułę zdejmij, karteczkę odwróć do góry nogami, przyłóż do płyty szklanej, przyciśnij mocno i tak wysusz.

I tu znów przypominam – musi się to odbywać przy świetle



pomarańczowym, a najlepiej, szczególnie samo suszenie, już w ciemności. Światłoczułość czyli wrażliwość na działanie światła AgCl wzrasta (i to sobie dobrze zapamiętaj) wraz z jego wysychaniem.

Następnego dnia, przy świetle pomarańczowym, na suchą karteczkę odwróconą stroną pokrytą do góry, połóż swój rysunek czy żyletkę. Teraz całość wynieś na słońce lub umieść pod mocną żarówką. Po około 5 minutach zauważysz, że tło rysunku, jak też i te powierzchnie karteczki, których nie zakrywała żyletka, silnie zciemniały. Nie zdejmując rysunku czy żyletki, przenieś całość do pomieszczenia z oświetleniem pomarańczowym. Dopiero teraz możesz zdjąć żyletkę czy kalkę. No i co widzisz? Mniej lub bardziej ostry jasny rysunek lub kontur żyletki na ciemnym tle. A więc metodą fotochemiczną otrzymałeś **negatyw**, czyli obraz o odwróconym układzie partii jasnych i ciemnych. Powiem to inaczej: jasnemu tłu rysunku na kalce odpowiada ciemne tło na papierze, i odwrotnie – jasne linie rysunku na papierze zostały zastąpione czarnymi na kalce.

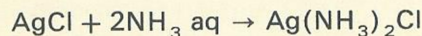
Jednym słowem, zaszło tu odwrócenie układu jasne–ciemne. Tylko nie próbuj jeszcze badać dokładnie swojego pierwszego negatywu przy świetle dziennym, bo go od razu zniszczysz. Jasne linie na rysunku zawdzięczasz przecież temu, że czarne linie na kalce osłoniły sobą chlorek srebra przed działaniem światła. Jeżeli więc teraz negatyw wyniósłbyś na światło, to podziała ono natychmiast na biały chlorek srebra i spowoduje jego zciemnienie.

Zanim przystąpiliśmy do tego doświadczenia, opowiedziałem Ci, że szwedzki uczony Scheele odkrył prosty sposób zabezpieczenia negatywów przed czernieniem. Po prostu

usunął on nienaświetlony biały chlorek srebra. Zrób to samo i Ty.

Weź zwitek waty, umocz go w 10% roztworze amoniaku NH_3 aq, i pocieraj nim jasne partie Twego negatywu. Możesz też na cały negatyw położyć bibułę nasyconą NH_3 aq. Związek ten stosunkowo łatwo rozpuszcza nienaświetlony AgCl. Po 10 minutach bibułę usuń, karteczki opłucz dokładnie wodą i dopiero teraz możesz je dowolnie długo oglądać na słońcu. Co miało na Twoim negatywie zciemnieć – zciemniało, a więc tło już zciemniało, natomiast z jasnego rysunku usunąłeś AgCl, a przez to linie te pozostaną na zawsze jasne. Zaciekawiła Cię reakcja rozpuszczania się chlorku srebra w roztworze amoniaku, ale nie bardzo wiesz, na czym ona polega. Czy nie tak? Ja również jestem przekonany, że warto jej poświęcić parę słów, bo jest to reakcja często wykorzystywana w pracach fotochemicznych i analitycznych.

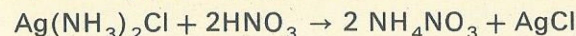
Strąć, proszę, w probówce odrobinę osadu chlorku srebra AgCl. Po chwili, gdy cały już osad opadnie na dno, zlej ostrożnie klarowny roztwór znad osadu, i wtedy do probówki z osadem AgCl dodaj 10% wodny roztwór amoniaku. Zamieszaj całość albo potrząśnij, a przekonasz się, że biały osad zginie, po prostu rozpuści się. Reakcję zachodzącą w probówce można zapisać tak:



$$AgCl + 2NH_3\ aq \rightarrow Ag(NH_3)_2Cl$$

Związek o wzorze **$Ag(NH_3)_2Cl$** nazywamy **chlorkiem dwuamosrebrowym.** A teraz do probówki z klarownym roztworem dodawaj po kropli 10% **kwas azotowy HNO_3**. Widzisz co się dzieje? Roztwór mętnieje, przy czym na dno probówki zaczyna opadać dobrze Ci znany biały osad AgCl.

Powstał on w wyniku reakcji:



$$Ag(NH_3)_2Cl + 2HNO_3 \rightarrow 2\ NH_4NO_3 + AgCl$$

Radzę Ci nie tylko przeczytać, ale i zapamiętać te dwie reakcje!

Po tych doświadczeniach wracajmy do dalszych dziejów fotochemii:

Powiedziałem Ci już, że genialnym odkryciem Scheela, które umożliwiło utrzymanie czyli zabezpieczenie negatywów, nikt się bliżej nie zainteresował. W następnym okresie czyniono były próby wykorzystania światłoczułości różnych żywic, oczywiście żywic naturalnych, bo sztucznych jeszcze nie znano. Próby te były z góry skazane na niepowodzenie, ponieważ światłoczułość żywic jest znikoma w porównaniu do związków srebra, a jednocześnie substancji tych nie można utrwalić, a więc, po wykonaniu obrazu uczynić je już niewrażliwymi na działanie światła.

Niépce i camera obscura

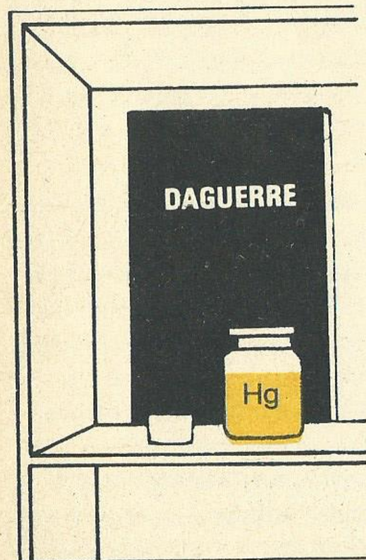
Za przełomową datę w historii fotografii uznajemy rok 1822, w którym Francuz Wiktor NIEPCE po raz pierwszy otrzymał obraz na płytce szklanej pokrytej asfaltem. Epokowym osiągnięciem Niépce'a było umieszczenie owej zresztą bardzo mało czułej żywicy na płytce, na tylnej ścianie wnętrza camera obscura. Naświetlanie było „dość" długie, bo trwało prawie 10 godzin. Niewyraźny obraz powstały na warstewce asfaltu, po kilkunastu następnych godzinach znikał zupełnie. Na pozór więc całkowite fiasco. W rzeczywistości jednak – nie. Dzięki połączeniu światłoczułej substancji (nawet tak niedoskonałej jak żywica) z zastosowaniem układu optyczne-

go camera obscura, jakiego właśnie dokonał Niépce, położył on trwały fundament pod przyszły, bardzo już szybki rozwój techniki fotograficznej.

Zasada została odkryta. Teraz trzeba było tylko pracować nad udoskonaleniem poszczególnych zespołów.

Daguerre i niezamknięty słoiczek z rtęcią

Człowiekiem, który dokonał tu wiele, był francuski lekarz DAGUERRE. Ludwik Daguerre odkrył, między innymi, że jodek srebra przewyższa znacznie swą światłoczułością chlorek srebra. Ale próby umieszczenia w camera obscura płytek pokrytych jodkiem srebra, przez długi czas nie dają mu pozytywnych rezultatów. Na to, aby na powierzchni jodku powstał wyraźny obraz, płytki trzeba było naświetlać co najmniej przez parę godzin. Raz Daguerre pozostawił w szafie płytkę pokrytą jodkiem srebra, naświetlaną tylko kilkanaście minut. Gdy po jakimś czasie zajrzał do szafy, ze zdziwieniem ujrzał bardzo wyraźny, metalicznie błyszczący obraz fotografowanego przedmiotu, utworzony na tej płytce.



Analizując to zjawisko Daguerre stwierdził, że obraz na płytce pojawił się dzięki obecności w szafie par rtęci. Mianowicie, płytka leżała kilkanaście godzin w sąsiedztwie otwartego naczynia z rtęcią. W ten sposób Daguerre odkrył bardzo doniosły dla przyszłego rozwoju fotografii **proces wywoływania.** Istota tego procesu polega na wielokrotnym skróceniu czasu powstawania niewidocznego jeszcze obrazu metodą chemiczną. Aby na pokrytych warstewką jodku srebra płytkach Daguerre'a otrzymać obraz, dawniej trzeba było naświetlać je wiele godzin. Tymczasem okazało się, że zaledwie po paru minutach naświetlania, w warstewce jodku srebra już zachodzą pewne niewidoczne jeszcze gołym okiem przemiany. Dzięki tym przemianom miejsca poddane poprzednio działaniu światła, nabierają zdolności gromadzenia na swej powierzchni kropelek rtęci. Pary rtęci osiadają na naświetlonych miejscach, spełniają rolę wywoływacza, i dzięki ich pomocy powstaje wyraźny, metalicznie błyszczący obraz.

Odkrycie tej metody pozwoliło Daguerre'owi skrócić czas naświetlania płytek z paru godzin do kilkunastu minut, co tym samym nadało całemu procesowi fotografii znaczenia praktycznego. Trudno bowiem wyobrazić, aby – dajmy na to – portretowane osoby mogły wytrzymać w bezruchu, jak to było poprzednio konieczne, długie godziny. To właśnie odkrycie i udoskonalenie Daguerre'a jest jego największą zasługą. Odtąd stało się możliwe zakończanie reakcji zapoczątkowanych w związkach srebra światłem, już za pomocą różnych metod chemicznych.

Widzę, że okropnie korci Cię, aby powtórzyć metody Daguerre'a. W tym przypadku stanowczo się temu sprzeciwiam. Bez odpowiednich urządzeń, po pierwsze, bez sprawnie dzia-

łającego wyciągu i szczelnie zamykanych dużych naczyń, a więc eksikatorów, nie może być mowy o eksperymentowaniu w warunkach domowych z parami rtęci.

– *A sam Daguerre, sam lekarz, trzymał w szafie niezamknięte naczynie z rtęcią?* – próbujesz mnie zaatakować.

Więc odpowiadam:

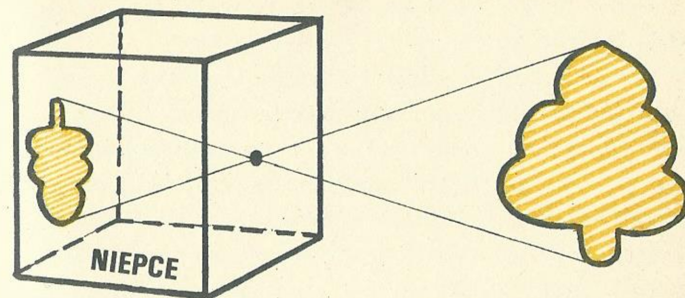
– Nie wycofuję się. Rzeczywiście tak było. Daguerre dokonał swego odkrycia w roku 1839, tj. przeszło wiek temu; wtedy jeszcze nie zdawano sobie w pełni sprawy ze szkodliwości par rtęci dla człowieka. I trudno jest nam dziś wiedzieć, czy Daguerre i inni eksperymentatorzy nie przepłacili swojej niewiedzy częściową utratą zdrowia. Możesz za to z powodzeniem wykonać dwa inne doświadczenia:

jedno – ilustrujące działanie camery obscury;

drugie – dające porównanie światłoczułości chlorku i jodku srebra.

Weź pudełko od butów i w krótszej jego ściance, tak jak to widzisz na rysunku obok, zrób mały otworek. Jego średnica powinna wynosić 1–2 mm. Przygotowany znanym Ci już sposobem papier, pokryty chlorkiem srebra i wysuszony w świetle pomarańczowym, umieść wewnątrz pudełka i przytwierdź pinezkami na ściance przeciwległej do tej z otworkiem. Pudełko zamknij i aby światło nie wpadało szparami bocznymi, owiń je starannie czarnym papierem, ale oczywiście tak, żeby otworek pozostał nie zakryty.

W słoneczny dzień wynieś pudełko na dwór i ustaw w odległości 1–2 m od drzewa, krzaku, czy np. metalowej kraty ogrodzeniowej. Pozostaw go tak przez 4–6 godzin. Po otwarciu pudełka przy świetle pomarańczowym, na powierzchni papieru zauważysz jasne kontury krzaku, drzewa czy kraty.



– *Ale, co to?* Obraz jest odwrócony – dziwisz się.

– A tak. Przy stykowym kopiowaniu rysunku na papierze mamy tylko odwrócenie stosunku światło–cień. Natomiast camera obscura (bo tak można szumnie nazwać Twoje pudełko od butów z otworkiem) powoduje jeszcze dodatkowo odwrócenie obrazu do góry nogami. Dlaczego tak się dzieje, łatwo zrozumiesz, patrząc na rysunek obok, na którym widzisz bieg promieni światła w Twoim pudełku.

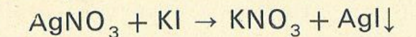
W drugim doświadczeniu poznasz jak działa światło na różne o różnej światłoczułości związki srebra.

Trzy jednakowej wielkości kawałeczki papieru nasyć wodnym roztworem $AgNO_3$. Osobno trzy kawałki bibuły nasyć:

– *pierwszy* – 5% wodnym roztworem chlorku sodu NaCl,
– *drugi* – 5% " " jodku potasu KI,
– *trzeci* – 5% " " bromku potasu KBr.

W ciemności na każdy z papierów połóż jedną z bibuł, potrzymaj 5 minut, po czym (ale koniecznie w ciemności)

wysusz je dokładnie. Jakie reakcje zaszły na papierze pod działaniem NaCl, już wiesz? Pozostałe zaś można napisać następująco:



$$AgNO_3 + KI \rightarrow KNO_3 + AgI\downarrow$$

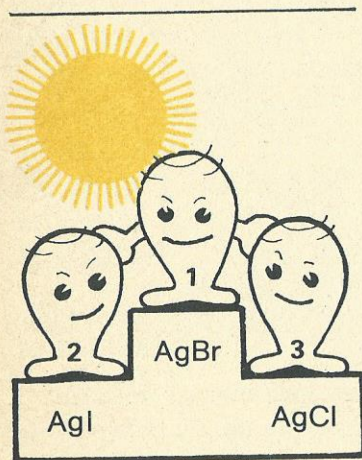


$$AgNO_3 + KBr \rightarrow KNO_3 + AgBr\downarrow$$

We wszystkich więc trzech przypadkach powstają **halogenki srebra,** czyli połączenia srebra z pierwiastkami należącymi do grupy chlorowców. I, co bardzo ważne, cała ta rodzina, czyli halogenki srebra, wykazują światłoczułość.

Postaraj się o trzy żyletki, albo trzy takie same rysunki. Połóż je na papierach i szybko wynieś na światło słoneczne. Obserwuj proszę dokładnie, który papier najszybciej ciemnieje. Zgłaszasz mi:

– Pierwsze oznaki ciemnienia zauważyłem na papierze z AgBr, w dalszej kolejności zciemniał papierek z AgI, ostatni zaś zareagował papierek z AgCl.



Tak. Słusznie więc możesz wykonać sobie „przypominaczkę", w której jeden pod drugim wypiszesz związki:

AgBr
AgI
AgCl

Proszę, pozostaw jeszcze tylko z prawej strony trochę miejsca na uwagi:

przy AgCl wpisać powinieneś „światło pomarańczowe",
przy AgI – „światło bardzo ciemno czerwone",
przy AgBr – „całkowita ciemność".

W ten sposób zapamiętasz, że:

– z AgCl pracować możesz bez obawy jego czernienia przy świetle czerwonym;

– AgI jest już bardziej światłoczuły i dlatego można z nim pracować tylko przy żarówce bardzo mocno czerwonej;

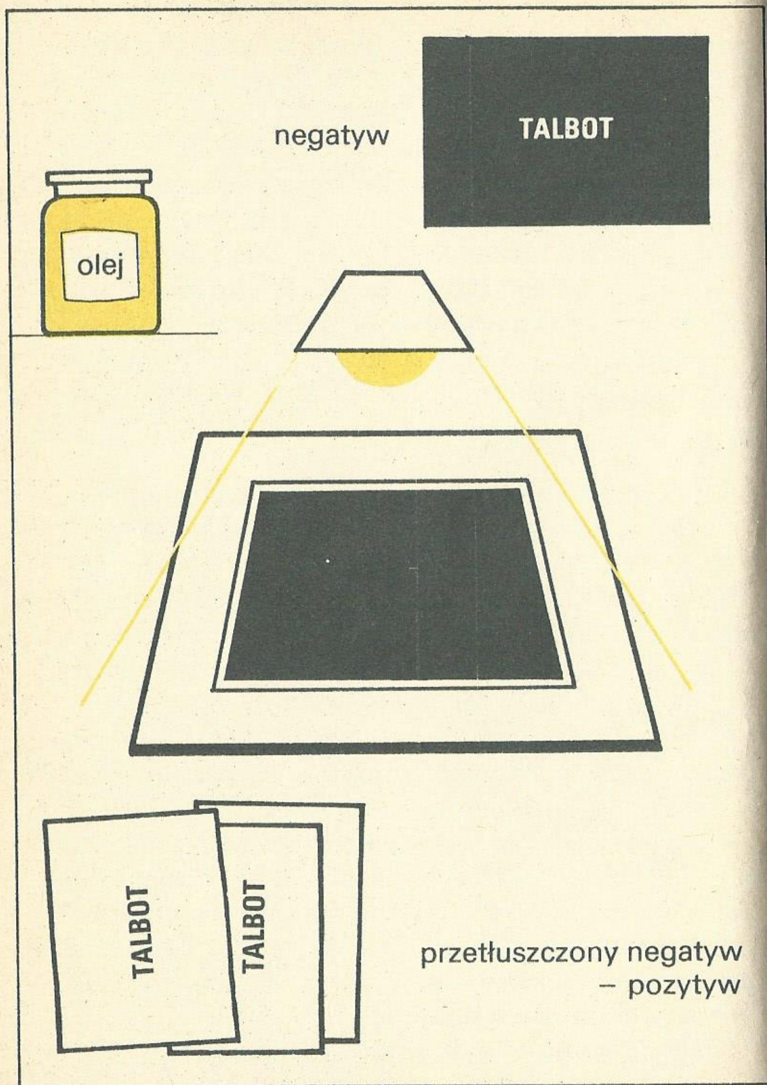
– najsilniej światłoczuły AgBr wymaga już pracy w ciemności.

Talbot i chlorek sodu

Powracam do historii fotochemii. Następnym po Daguerre'rze uczonym, który dokonał bardzo istotnych ulepszeń, był Anglik, Fox TALBOT. W tym samym czasie co Daguerre i Niépce, i on również pracował nad metodą chemicznego utrwalania obrazów. Opierając się na dawnych odkryciach Schultza, Talbot szczególną uwagę poświęcił chlorkowi srebra i za jego pomocą wytwarzał światłoczułe papiery.

W tym celu, tak jak Ty przed chwilą, arkusze mocnego papieru kąpał w roztworze **azotanu srebra,** a następnie w roztworze **chlorku sodu.** W ten sposób na papierze powstawała warstewka **chlorku srebra.** Po wysuszeniu Talbot naświetlał swoje papiery w kamerze, a następnie wywoływał w roztworze **kwasu gallusowego** (kwas organiczny). Utrwalaczem, który usuwał resztki nierozłożonego chlorku srebra, był dlań, stosowany do tego celu po dziś dzień – roztwór **tiosiarczanu sodu.**

Zdaje się, że masz jakieś pytanie. Słucham.



– Obrazy otrzymywane w ten sposób przez Daguerre'a i Talbota, były chyba jeszcze tylko negatywami?

– Oczywiście. O ile jednak Daguerre nie umiał temu zaradzić, o tyle Talbot znalazł prosty sposób pozwalający na otrzymywanie z negatywów pozytywów, czyli obrazów o rozkładzie światła odpowiadającemu fotografowanemu przedmiotowi. W tym celu Talbot przetłuszczał swe negatywy, które stawały się przezroczyste. Następnie na światłoczuły papier kładł taki przetłuszczony, a więc przezroczysty negatyw i przezeń naświetlał papier. Teraz miejsca silnie zczerniałe na negatywie nie przepuszczały światła, natomiast miejsca jasne przepuszczały go swobodnie. Był to sposób prymitywny, ale skuteczny.

Po wywołaniu i utrwaleniu Talbot otrzymywał wierny, pozytywowy, a więc nieodwrócony już obraz fotografowanego przedmiotu. Co więcej, dzięki posiadaniu negatywu, mógł on zeń wykonywać dowolną ilość odbitek. Tymczasem **dagerotyp** o negatywowym, odwróconym obrazie, otrzymywało się tylko w jednym egzemplarzu. (Słowo dagerotyp pochodzi, rzecz jasna, od nazwiska jego twórcy – Daguerre'a.)

Zastosowanie organicznych wywoływaczy do światłoczułych związków srebra oraz opracowanie sposobu uzyskiwania dowolnej ilości pozytywów, są niezaprzeczalnie wielkimi osiągnięciami Talbota. Dokonał on ich w latach 1841–1843. Mimo to, nazwisko jego pozostało zawsze w cieniu słynnego nie tylko za życia, ale i po śmierci Francuza – Daguerre'a.

Parę spraw

Nagromadziło się znowu parę spraw, które musimy wyjaśnić, oczywiście za pomocą doświadczeń. – Naświetl w swoim pudełku od butów, ach przepraszam, w Twoim przyrządzie optycznym, naświetl więc, proszę, ale krótko, papierek pokryty AgCl. Naświetlanie powinno trwać 5–8 min.

Gdy przy świetle pomarańczowym obejrzysz wyjęty z pudełka papierek, to na jego powierzchni nie dostrzeżesz nawet śladu obrazu. Nic nie szkodzi. Papier ten umieść w roztworze zwykłego wywoływacza fotograficznego. Teraz już po paru minutach, wydawałoby się że na przekór zdrowemu rozsądkowi, niespodzianie wyłonił się obraz. Właśnie taki proces uwidoczniania obrazu nazywamy **wywoływaniem,** a stosowany odczynnik – oczywiście **wywoływaczem.** A ponieważ zajmujemy się w tej chwili historią fotografii, zamiast dostępnego w sklepach gotowego wywoływacza, możesz użyć tak, jak to czynił Talbot, roztworu kwasu galusowego. (Do związku tego powrócimy w II części książeczki.) Zresztą nie chodzi tu o konkretny związek, lecz o jego działanie.

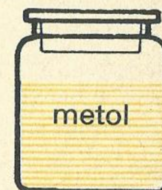
Już podczas nawet krótkiego naświetlania w halogenkach srebra zachodzą pewne niewidoczne dla oka procesy. Oto w naświetlanych cząsteczkach halogenków srebra wytwarza się coś w rodzaju materiału wybuchowego. Gdy w następnej fazie halogenki zostają poddane działaniu reduktorów, zaczyna następować lawinowy rozkład ich cząstek, jednocześnie wydziela się czarne metaliczne srebro. Reduktorami stosowanymi do wywoływania obrazów z halogenków srebra są różne związki organiczne, m. in. wspomniany kwas galusowy, pirogalol, metol czy glicyna lub pirokatechina.

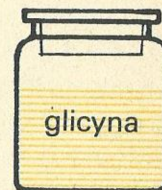
Dostępny w handlu gotowy wywoływacz zawiera metol, substancje alkaliczne, środki konserwujące oraz inne dodatki, które tu pominiemy. Muszę tu raz jeszcze powrócić do mechanizmu wywoływania.

Jak wiesz, z punktu widzenia chemicznego, sam wywoływacz jest to związek o właściwościach redukujących, a więc powodujących rozpad halogenków z wydzieleniem cząsteczek metalicznego srebra. Błędem byłoby jednak, gdybyś uważał, że wywoływacz działa redukująco tylko na poprzednio naświetlone kryształki halogenków srebra. Tak nie jest. Wywoływacz działa redukująco na wszystkie kryształki halogenku srebra zawarte w emulsji, ale szybkość tej reakcji jest różna. I tak kryształki naświetlone redukują się do metalicznego srebra szybko, w przeciągu kilku, a najdalej kilkunastu minut. Natomiast redukcja kryształków nienaświetlonych zachodzi bez porównania wolniej. Aby tę różnicę w szybkości działania











jeszcze powiększyć, w skład wywoływacza dodawane są związki, których zadaniem jest ochrona nienaświetlonych kryształków przed jego redukującym działaniem.

A teraz dalsza sprawa. Czy rozumiesz, na czym polega różnica pomiędzy negatywem a pozytywem?

– Jesteś nieomal że oburzony takim pytaniem. Może masz i rację. Ja Ci jednak zaproponuję doświadczenia. Proszę, wykonaj więc, tak jak kiedyś Talbot, negatyw na możliwie cienkim papierze, przetłuść go, powlekając tylko z jednej strony, połóż na pokrytej AgCl kartce papieru i wystaw na światło słoneczne. Jeżeli – nauczony już doświadczeniem – chcesz skrócić czas naświetlania, to już po 4–5 minutach umieść papier w roztworze wywoływacza.

Pozostaje jeszcze tylko sprawa utrwalenia, czyli usunięcia z miejsc nienaświetlonych AgCl, inaczej obraz Ci zciemnieje. Zabiegu utrwalania możesz dokonać roztworem **amoniaku** $\mathbf{NH_3}$ aq lub też o wiele wygodniej, wodnym roztworem **tiosiarczanu sodu** $\mathbf{Na_2S_2O_3}$. Związek ten doskonale, i co ważniejsze, szybko rozpuszcza nienaświetlony AgCl. (W sklepach fotograficznych można nabyć gotowy utrwalacz, którego głównym składnikiem jest oczywiście tiosiarczan sodu $Na_2S_2O_3$.)

Auer i jodek srebra

Dalszego udoskonalenia, które pchnęło na nowe tory produkcję materiałów światłoczułych, dokonał siostrzeniec Niépce'a, F. S. AUER w 1851 r. Jako materiał światłoczuły zastosował on jodek srebra, przytwierdzony do płytki szklanej białkiem jajka kurzego. Po paru latach białko zostaje zastąpione przez kolodium, czyli roztwór azotanu celulozy. Płyty szklane pokryte warstewką kolodium z jodkiem srebra, stosowane były przez blisko 30 lat. Ówczesny fotograf wybierający się w teren musiał nosić ze sobą całe laboratorium chemiczne, bo płyty kalodionowe trzeba było przygotowywać bezpośrednio przed zdjęciem i natychmiast je wywoływać. Po kilkudziesięciu latach, te tzw. *płyty mokre* ustąpiły miejsca *płytom suchym*. Do ich wyrobu zastosowano po raz pierwszy bromek srebra, zawieszony w żelatynie wylanej na płytkę szklaną. Płyty takie można było wykonywać na zapas i po wyschnięciu przechowywać dowolnie długo (oczywiście bez dostępu światła). Dzięki zastosowaniu bromku srebra, odznaczającego się jak wiesz, jeszcze większą światłoczułością niż chlorek i jodek, czas naświetlania płyt suchych został skrócony. Od suchych płyt szklanych był już tylko krok do, po dziś dzień używanych, *błon zwojowych*, czyli przezroczystej taśmy z tworzywa celulozowego, pokrytej warstewką żelatyny z bromkiem srebra. Twórcą pierwszej błony zwojowej w roku 1882 był H. GOODWIN.



– Kropka. Koniec wiadomości historycznych.



ŚWIATŁO WYWOŁUJE REAKCJE FOTOCHEMICZNE 3

Powtórzę jeszcze raz. Reakcjami fotochemicznymi nazywamy takie, które zapoczątkowane są albo też wywołane przez światło. Do najtypowszych reakcji fotochemicznych należy **fotosynteza** zachodząca w zielonych częściach roślin, to jest „budowanie" z cząsteczek wody i dwutlenku węgla wielkiej ilości różnorodnych związków organicznych. Reakcją fotochemiczną również jest płowienie na słońcu barwników tkanin. Krzywisz się, że płowienie barwników przebiega w tak żółwim tempie, że nie bardzo można z nim eksperymentować. Wolałbyś w tym miejscu otrzymać ode mnie przykład dosłownie błyskawicznej reakcji fotochemicznej. Czy tak? Bardzo proszę, jest nią synteza chlorowodoru HCl.

Synteza chlorowodoru

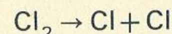
Mieszanina gazowego chloru i wodoru, a więc $Cl_2 + H_2$, jeśli nie zostanie silnie ogrzana, nie ulega syntezie. Po prostu chlor nie łączy się samorzutnie z wodorem. Ale oprócz ciepła istnieje jeszcze i inny czynnik zdolny pobudzić tę mieszaninę do reakcji. Jest nim silne światło.

Co dziwniejsze, zupełnie spokojna i bezpieczna w ciemności i w półcieniu mieszanina Cl_2 i H_2, wystawiona na światło słoneczne natychmiast eksploduje. Tak, słowo eksplozja nie jest tu żadną przesadą. Ostrzegam więc przed tym i Ciebie i każdego innego ekperymentatora. Od razu stawiasz pytanie:

– *Dlaczego tak się dzieje i co jest tego przyczyną?*

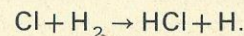
Otóż odpowiednio intensywne światło jest zdolne zapoczątkować reakcję syntezy chlorowodoru. Dziwna to jednak **reakcja,** bo jej przebieg jest **łańcuchowy**. Nie bardzo rozumiesz, co to znaczy przebieg łańcuchowy?

Reagować ze sobą mogą, jak wiesz, jedynie atomy lub jony. Dlatego wstępnym warunkiem rozpoczęcia się syntezy chlorowodoru z mieszaniny $Cl_2 + H_2$, jest rozbicie dwuatomowych cząsteczek na atomy. Pod wpływem odpowiednio intensywnego światła padającego na mieszaninę $Cl_2 + H_2$, rozpadowi ulega pewna ilość cząsteczek chloru:



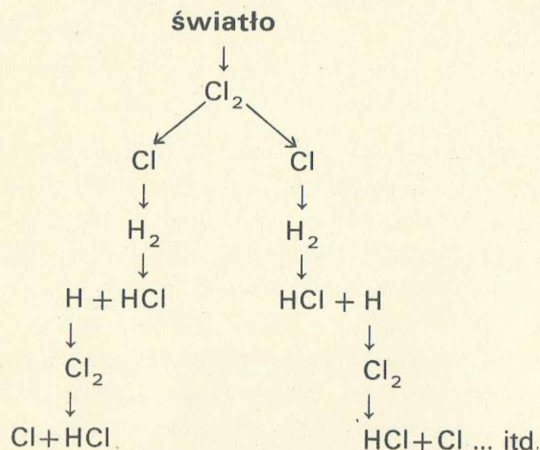
$$Cl_2 \rightarrow Cl + Cl$$

I teraz każdy z atomów chloru zderza się z cząsteczką wodoru i tworzy chlorowodór, ale jednocześnie i uwalnia jeden atom wodoru:



$$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H.$$

Znasz już teraz mechanizm tej reakcji, spróbuj więc odtworzyć sobie z poniższego schematu cały proces, w którym strzałka symbolizuje kierunek zderzania się atomów i cząsteczek:



Rozumiesz teraz, że raz zapoczątkowana reakcja syntezy przebiega już dalej samorzutnie. Jak wykazały badania, rozpad jednej cząsteczki chloru zapoczątkowuje błyskawiczną syntezę ok. 100 000 cząsteczek chlorowodoru. Właśnie z uwagi na taką szybkość i związane z tym wydzielanie się wielkich ilości ciepła, reakcja syntezy chlorowodoru staje się zwyczajnie wybuchem.

Po Twoim ironicznym uśmiechu domyślam się, że w moim przykładzie znalazłeś pewne niejasności, wręcz słabe punkty, i teraz cieszysz się, jakbyś mnie złapał z palcem w słoiku dżemu. Słucham. Mów.

– *Pierwsze primo: dlaczego wielokrotnie używał Pan mało precyzyjnego określenia „światło odpowiednio intensywne"?*

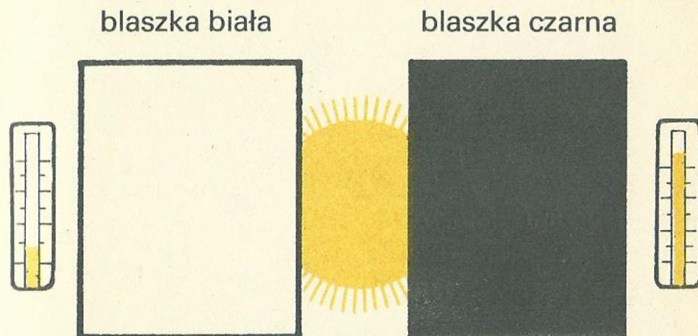
– *Drugie primo: dlaczego to, pod wpływem takiego światła ulega rozpadowi akurat cząsteczka Cl_2, a nie H_2?*

– A teraz ja mógłbym Cię złapać, bo nie mówi się „pierwsze *primo*", bo *primo* znaczy tyle samo co pierwsze, więc jest to masło maślane. Ale to wiesz na pewno sam dobrze, jednak powiedzenie to jest modne i stosujesz je tylko dlatego. Wracamy do tematu.

– Zaczniemy od drugiego Twojego „dlaczego".

W ciepły, słoneczny dzień połóż obok siebie dwa kawałki blachy, jeden pomalowany na biało, drugi – na czarno. Już po paru minutach, nawet bez termometru z łatwością stwierdzisz, że blacha czarna jest znacznie cieplejsza.

– I ja pytam: „Dlaczego"? Milczysz, a potem nieporadnie tłumaczysz, że już tak zawsze jest, że z czarnym to już tak bywa. Słowem, obserwowane zjawisko jest dla Ciebie tak naturalne, i popularne, że nawet nie zastanawiasz się, dlaczego tak się dzieje.

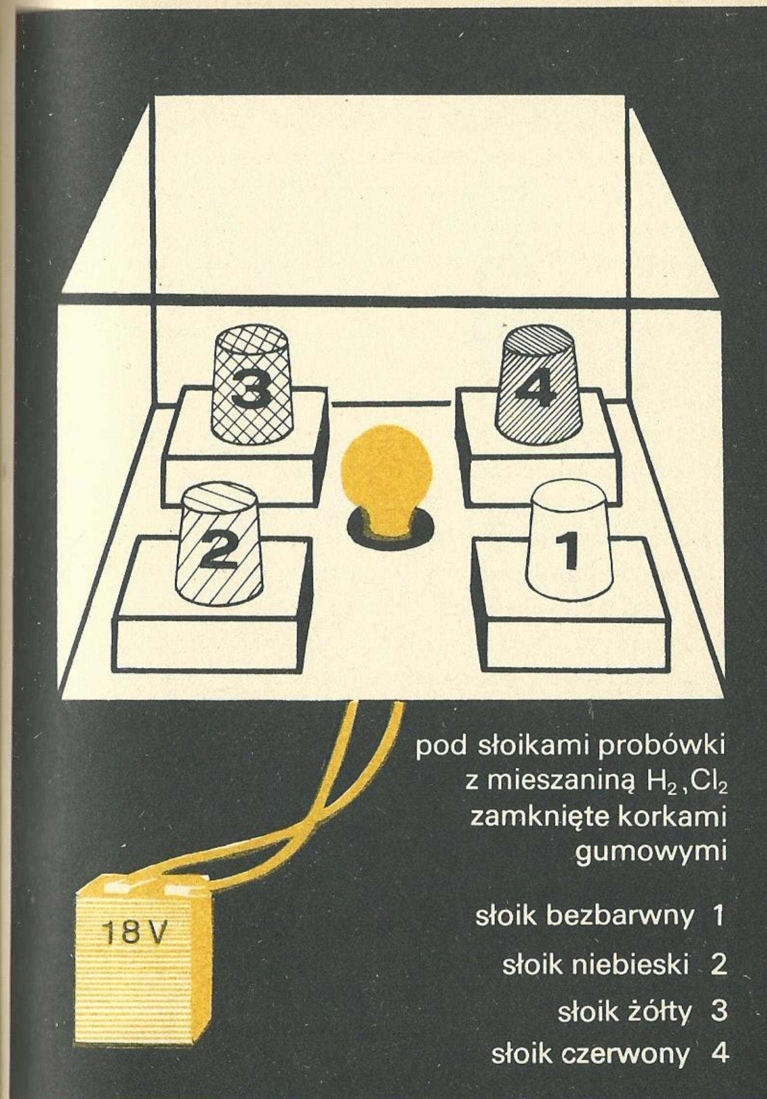


Podpowiem Ci: farba czarna znacznie intensywniej pochłania promieniowanie od farby białej, biała zaś większość promieniowania odbija. Bardzo podobnie sprawa przedstawia się w przypadku mieszaniny cząsteczek chloru z wodorem. Jedne, to znaczy cząstki chloru, pochłaniają o wiele intensywniej światło, niż cząsteczki wodoru. I dlatego to one właśnie ulegają rozpadowi na atomy.

Sprawdzamy to doświadczalnie

Na pierwsze Twoje pytanie odpowiedzi szukać będziemy w doświadczeniu. Ale, i to muszę w tym miejscu zaakcentować mocno, **to doświadczenie możesz wykonać tylko pod nadzorem nauczyciela**, opiekuna kółka chemicznego czy innej podobnej osoby. Jeżeli syntezę chlorowodoru przeprowadzisz w maleńkich cienkościennych probówkach (objętości 5–10 cm^3) a ponadto zachowasz ściśle podane środki ostrożności, wtedy doświadczenie będzie zupełnie bezpieczne.

A więc w dużym otwartym u góry kartonowym pudle (np. po 10 paczkach makaronu) zamocuj w środku na dnie żarówkę jednorazowego użycia do lampy błyskowej. Przewody od oprawki o długości 2 metrów wyprowadź na zewnątrz. Następnie w pudle ustaw wokół żarówki cztery drewniane klocki lub połówki cegieł. Ponieważ koszt żarówki do lampy błyskowej jest niewielki, a Ty powinieneś mieć pewność, że cała instalacja zapłonowa działa sprawnie, poświęć jedną żarówkę i dokonaj próby, włączając „zdalnie" z odległości co najmniej dwu metrów prąd z bateryjki 18 V (dwie baterie 9 V połączone



szeregowo). W tej to właśnie odległości od pudła znajdować się będzie Twój punkt „dowodzenia" i obserwacji.

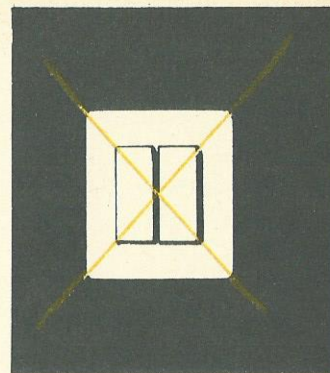
Jeżeli próba z żarówką wypadnie pozytywnie, to znaczy wnętrze pudła zostanie na ułamek sekundy oświetlone silnym błyskiem światła, wtedy możesz żarówkę zużytą wymienić na nową i przystąpić do dalszych przygotowań.

Postaraj się o 4 małe słoiki, 4 małe, cienkościenne probóweczki, tyle samo odpowiedniej średnicy koreczków gumowych oraz kawałki **tomofanu** koloru – czerwonego, żółtego, niebieskiego.

W tym miejscu małe wyjaśnienie. Otóż tomofanem nazywamy folię celulozową popularnie zwaną *celofanem*. Prawidłowa nazwa tomofan pochodzi od nazwy fabryki sztucznego jedwabiu celulozowego w Tomaszowie Mazowieckim, która wyrabia też i wspomnianą folię. Gdy nie dysponujesz kolorowym tomofanem, możesz zwykłe bezbarwne słoiczki szklane pomalować odpowiedniego koloru przezroczystym, a więc transparentnym *lakierem*, np. *nitro*. Pamiętaj jednak, że pomalowane szkło musi być przejrzyste, inaczej doświadczenie się nie uda.

W przyciemnionym pokoju, ale pamiętaj, w bezwzględnie przyciemnionym pomieszczeniu, napełnij 4 probówki mieszaniną H_2 i Cl_2. Mieszaninę taką najłatwiej uzyskasz poprzez elektrolizę wodnego roztworu NaCl. Nadal w przyciemnionym pokoju probówki napełnione mieszaniną H_2 i Cl_2 zamknij koreczkami gumowymi, ustaw w pudle na klockach i każdą z probówek nakryj słoikiem innej barwy. Przypominam, że jedna probówka nakryta jest teraz słoikiem bezbarwnym, druga czerwonym, trzecia żółtym, a czwarta niebieskim.

Sprawdź jeszcze raz instalację, odsuń się 2 metry od kartonowego pudła i zacznij odliczanie. Uwaga: 3, 2, 1 – start. Gdy dojdziesz do 0, włącz prąd z bateryjki 18 V. Jeżeli wszystko zostało przygotowane należycie, to oślepiającemu błyskowi światła towarzyszyć będzie leciutka eksplozja.



Nie zapalając nadal światła, podejdź do kartonu i obejrzyj, co się w nim stało.

– Stwierdzisz, że:

– eksplodowała probóweczka nakryta słoiczkiem ze szkła bezbarwnego;

– eksplodowała probóweczka nakryta słoiczkiem niebieskim;

– żadnych zmian nie da się stwierdzić w probówkach nakrytych słoikami żółtym i czerwonym.

Ostry błysk światła żarówki lampy błyskowej zapoczątkował fotosyntezę chlorowodoru w probówkach. Na skutek bardzo gwałtownej reakcji wytworzyło się tyle ciepła i powstało takie ciśnienie, że probówki pękły rozsadzone.

Tak – oponujesz – ale nie wszystkie, zaledwie tylko dwie. Odległość wszystkich probówek od źródła światła była jednakowa, dlaczego więc tylko w niektórych zaszła synteza. I jeszcze pytasz:

– *Jaką rolę spełniały słoiki; czy tylko ochrony przed odłamkami?* Chyba nie tylko. Zwróć uwagę na ich barwy.

Aby ostatecznie dowieść, że w probówkach nakrytych słoikiem czerwonym i żółtym synteza chlorowodoru nie nastąpiła,

probówki te nakryj słoikami ze szkła bezbarwnego, ustaw w tym samym pudle i zapal z odległości 2 metrów jeszcze jedną żarówkę błyskową. I teraz, zgodnie z przewidywaniami, zajdą reakcje syntezy chlorowodoru i obie probówki ulegną rozerwaniu.

– *Dlaczego wobec tego reakcja syntezy chlorowodoru zależna jest od barwy słoika?* – pytasz.

Podobnie jest i z chlorkiem srebra

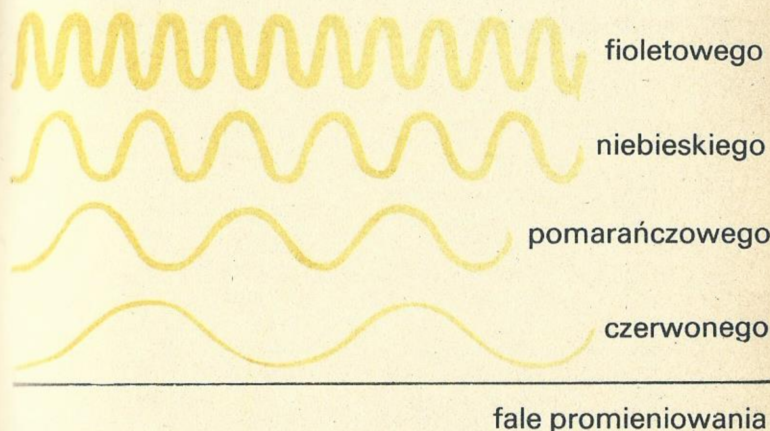
Pracując w zaciemnionym pokoju i wystawiając biały chlorek srebra na działanie światła żarówek owiniętych folią lub papierem czerwonym, żółtym, zielonym i niebieskim, łatwo się przekonasz, że tylko światło czerwone nie powoduje czernienia chlorku srebra. A więc znowu i tym razem widzisz, że kolor światła odgrywa decydującą rolę.

W przypadku chlorku srebra, gdy wystawisz go na działanie promieni świetlnych, właśnie pod ich wpływem następuje powolny rozkład tego związku i powstaje czarne metaliczne srebro. *Ponownie więc zadajesz pytanie, dlaczego nie każdy kolor światła wywołuje tę przemianę?* Zanim odpowiem, sprawdźmy proszę jeszcze, czy i działalność światła słonecznego jest też zależna od barwy. W tym celu strąć świeżą porcję białego chloru srebra i podziel ją na cztery części. Każdą część umieść oddzielnie na białym kartoniku. Następnie pierwszą porcję chlorku srebra owiń wraz z kartonikiem tomofanem barwy niebieskiej, drugą tomofanem barwy żółtej, trzecią – czerwonej. Porcję czwartą pozostaw na kartoniku, niczym nie osłoniętą. Teraz wszystkie cztery porcje chlorku srebra wystaw bezpośrednio na działanie promieni słonecznych.

Przeglądu zachowania się Twoich „królików doświadczalnych" dokonaj po upływie 15, 30, a następnie 60 minut. Oczywiście próbka niczym nie nakryta zczernieje zupełnie. Podobny los spotka i próbkę nakrytą tomofanem niebieskim. Natomiast chlorek srebra nakryty tomofanem żółtym, jedynie nieznacznie zniebieszczeje, nakryty czerwonym – pozostanie nadal bielutki jak śnieg.

Światło światłu nierówne.

Tak zwane światło białe, np.: dzienne, w rzeczywistości składa się z promieni wszystkich kolorów tęczy, czyli fal o różnej długości. Każdemu kolorowi odpowiada inna długość fali. I tak – najkrótsze są fale promieniowania fioletowego, dłuższe



fale promieniowania

już nieco fale promieniowania niebieskiego, dalej idą fale promieniowania zielonego, żółtego i pomarańczowego, a najdłuższe są fale promieniowania czerwonego.

Każdy rodzaj promieniowania, czyli każda długość fali, niesie z sobą pewien zapas energii; zapas ten jest tym większy, im krótsza jest długość fali danego promieniowania. A więc fale promieniowania fioletowego posiadają najwięcej energii, niebieskiego czy zielonego już mniej, a czerwonego, jako najdłuższe – oczywiście najmniej.

Na to, aby wywołać czernienie chlorku srebra, czyli rozkład tego związku z wydzielaniem czarnego, metalicznego srebra, czy też np. zapoczątkować syntezę chlorowodoru HCl z mieszaniny gazów H_2 i Cl_2, padające fale świetlne muszą posiadać odpowiednią energię. W dostatecznym stopniu posiada je światło białe i niebieskie, światło żółte i czerwone jest po prostu „zbyt słabe". Ponieważ wiem, że lubisz porównania ilościowe, poniżej podaję Ci zestawienie barw światła widzialnego, odpowiadającej jej długości fali i niesionej energii.

Długość fali [nm]	Barwa	Energia [dżul/mol]
400	początek widma widzialnego	71 500
420	fioletowa	68 000
470	niebieska	60 000
530	zielona	53 900
580	żółta	49 300
620	pomarańczowa	46 100
700	czerwona	40 800
800	koniec widma widzialnego	35 700

Przypomnę tylko, że 1 nm, czyli 1 nanometr, równa się 10^{-9} metra lub według dawnych zwyczajowych jednostek – 1 nanometr równa się 10 Ångstremom.



Małego komentarza wymaga ostatnia rubryka tej tabelki. Otóż podano w niej energię, jaką zyska jeden mol substancji, a więc np. gazu, cieczy czy ciała stałego, jeżeli każda z cząsteczek bądź atomów wchodzących w skład tego mola substancji pochłonie padające nań promieniowanie. Ale też i sam sposób pochłaniania energii świetlnej przez atomy lub cząsteczki, jest dosyć specyficzny. Mianowicie atom lub cząsteczka, to nie gąbka wchłaniająca płyny w dowolnych niemal ilościach. Te najmniejsze cząstki materii mogą pobierać tylko ściśle określone porcje energii świetlnej.

Wiąże się to z samą naturą światła. Jak już wiesz, wbrew pozorom, promieniowanie świetlne nie stanowi jakiegoś zwartego strumienia, jak np. strumień wody, lecz składa się, podobnie jak materia, z maleńkich cząstek zwanych kwantami lub fotonami. A więc tak jak atom jest najmniejszą cząstką pierwiastka, tak kwanty stanowią najmniejszą porcję energii świetlnej. Dlatego też atomy i cząsteczki mogą pochłaniać tylko ściśle określone ilości energii świetlnej, odpowiadające energii poszczególnych fotonów.

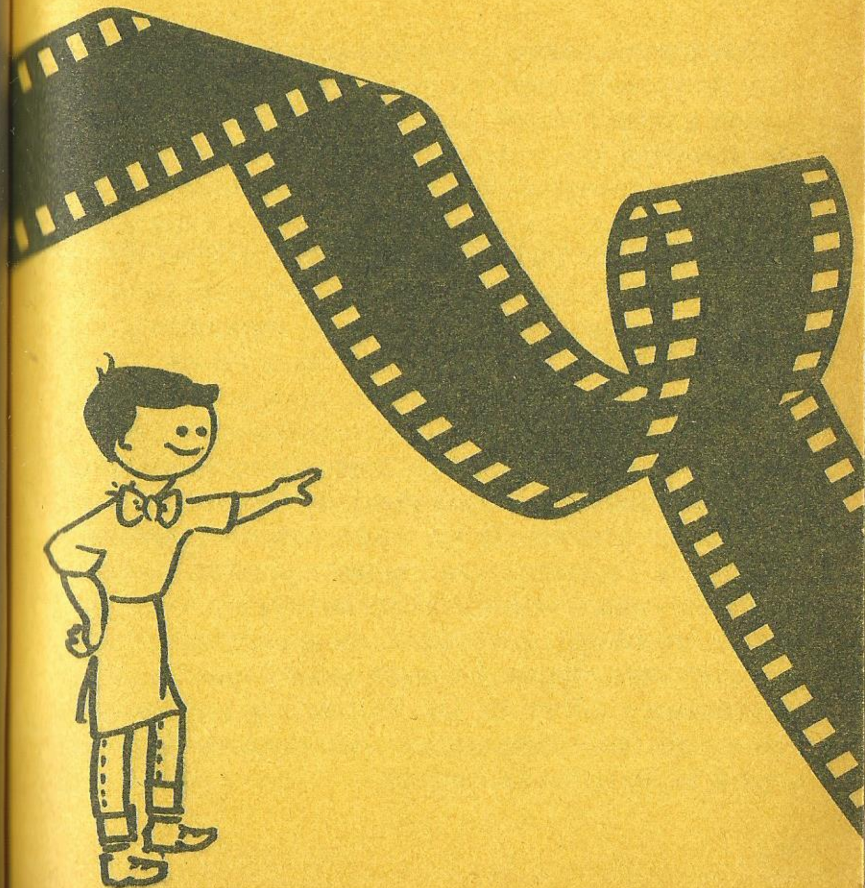


I tak kwanty światła o dużej długości fali, niosą mały zapas energii, zaś kwanty światła o małej długości fali, są energetycznie zasobniejsze w ener-

gię. Oprócz tego musisz pamiętać, że poszczególne związki, atomy czy cząsteczki nie pochłániają wcale całego padającego na nie promieniowania. Najlepszy tego przykład miałeś z kawałkami blachy pomalowanej na biało i na czarno. Ale i w tym przypadku chemicy umieją sobie poradzić. Z doświadczenia już wiesz, że np. światło zdecydowanie ciemnoczerwone nie powoduje czernienia halogenków srebra. Jeżeli jednak do halogenków srebra dodamy odpowiednie barwniki, to uczulimy je nie tylko na czerwień, ale nawet i na promienie podczerwone, a więc promienie niosące ze sobą jeszcze mniejszy zapas energii. Teraz będę spokojny, że zrozumiałeś już, dlaczego z różnymi światłoczułymi związkami musisz pracować przy określonym ściśle oświetleniu.

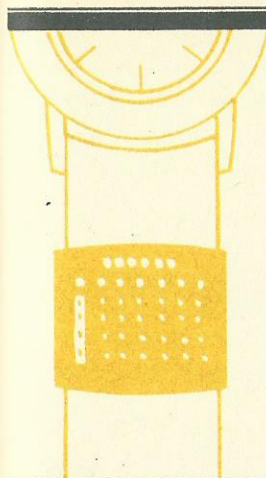
– Tym samym odpowiedziałem też na Twoje drugie „*dlaczego?*"

2 ŻELAZO W SŁUŻBIE REPRODUKCJI



Gdy padnie słowo fotografia czy reprodukcja, od razu przychodzą nam na myśl światłoczułe związki srebra, a więc chlorek, bromek czy jodek. Nie negując doniosłej roli srebra, a ściślej biorąc jego halogenków w fotografii,a zwłaszcza w kinematografii, musisz wiedzieć, że halogenki srebra nie mają wcale monopolu na światłoczułość, czyli na przemiany fotochemiczne zachodzące pod wpływem światła.

Śledząc dzieje rozwoju techniki reprodukcji rysunków, planów, dokumentów, okazuje się, że do tego celu już od bardzo dawna, bo niemal od 100 lat, stosowane były światłoczułe związki żelaza. Właśnie dzięki związkom żelaza będziesz mógł teraz metodą fotochemiczną wykonać różne obrazy na rozmaitych podłożach, np. na aluminium, papierze, tkaninach. Zapoznasz się z prawie już dziś nieznanymi technikami, takimi jak **cyjanotypia** i **kalitypia**. Które związki żelaza wykazują światłoczułość, na czym polegają zachodzące wtedy reakcje fotochemiczne i wreszcie, jak Ty możesz praktycznie i do czego ich właściwości wykorzystać, dowiesz się z 5 kolejnych rozdziałów.



OBRAZY NA ALUMINIUM 1

Dziwi Cię, że mówię o obrazach a nie fotografii. Celowo nie użyłem słowa „fotografia", ponieważ pod tym pojęciem, zwłaszcza w mowie potocznej, rozumiemy trochę co innego. A więc fotografia, to przede wszystkim wspaniała gra półtonów. Tymczasem my, w naszych doświadczeniach operujemy jedynie światłem i cieniem bez jakichkolwiek półtonów. Dlatego też, aby nie obrażać fotografików, to co uzyskasz na aluminium, nazywam nie fotografią, lecz właśnie obrazem. Oczywiście obraz rozumiem tu w sensie fizycznym jak np. obraz czyjś w lustrze, a nie myślę o artystycznym tworze na płótnie. Najważniejsze jest jednak to, że na tej drodze wyko-

nać można dowolne rysunki czy obrazy na aluminium i to bez soli srebra. Dziwisz się?

A ja Ci przypominam, że na przemiany pod wpływem światła czułe są również sole żelaza, chromu, miedzi, i nawet niektóre związki organiczne.

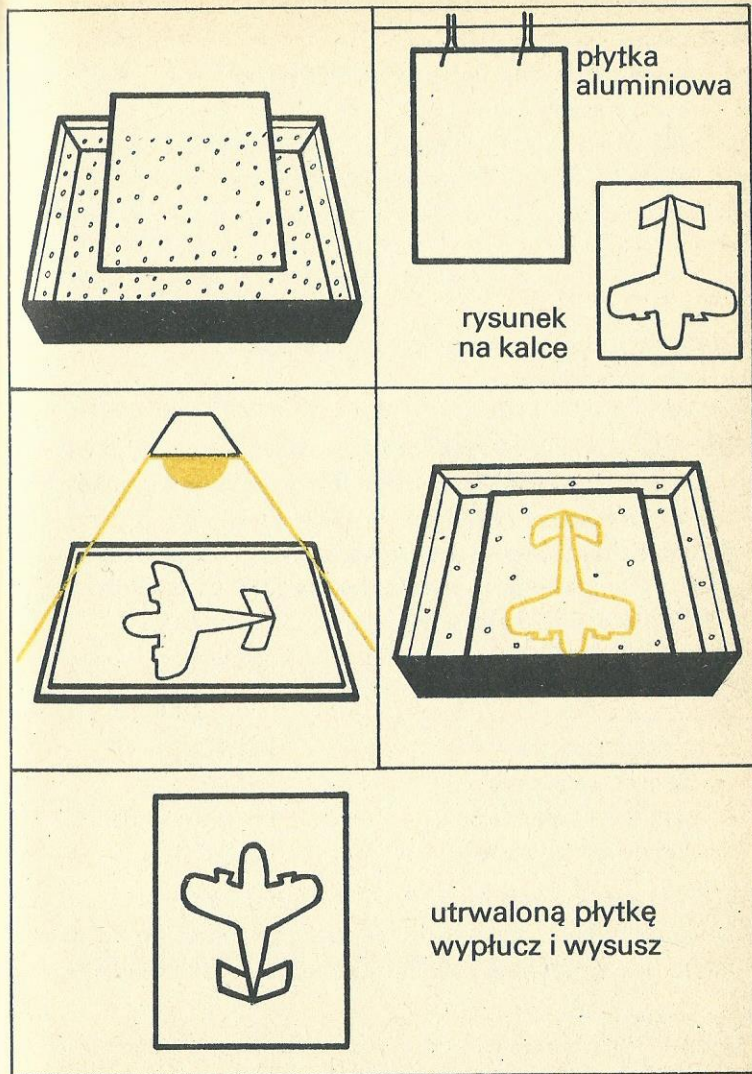
Najpierw przygotuj płytkę aluminiową

Utlenioną anodowo w kwasie siarkowym płytkę aluminium*, po bardzo dokładnym wypłukaniu umieść na 20 minut w roztworze zawierającym:

woda	100 cm^3
chlorek żelazowy $FeCl_3$	10 g
kwas winowy	3 g

Kąpiel płytki w takim roztworze będziesz przeprowadzał przy świetle przyciemnionym. Natomiast samo suszenie – już koniecznie w ciemności. Na tak przygotowaną płytkę połóż (w ciemności) odpowiedni negatyw fotograficzny albo dowolny rysunek, wykonany czarnym tuszem na kalce. (Naświetlanie trwa od 2–10 minut i zależy od rodzaju użytego światła.) Prawidłowo naświetlony obraz na aluminium powinien być barwy żółtej. Ale nie zapomnij, iż jest on dosyć nietrwały i dlatego trzeba go od razu wzmocnić i utrwalić. W tym celu naświetloną płytkę zanurz do roztworu zawierającego:

* Opis jak utleniać anodowo aluminium znajdziesz w książce *Galwanotechnika domowa*



woda	100 cm^3
kwas galusowy (lub tanina, lub pirogalol*)	4 g
kwas szczawiowy	5 g

Jak pod dotknięciem różdżki czarodziejskiej żółtawe linie i płaszczyzny rysunku ciemnieją, stają się czarne. Po 5 minutach kąpieli płytkę aluminiową wyjmujesz, płuczesz w wodzie i suszysz.

Jedna z dwu rodzin związków żelaza, związki żelazowe

Zacznijmy od spraw analitycznych, a właściwie od prezentacji związków żelaza. Otóż, metal ten tworzy dwa szeregi, jak gdyby dwie rodziny związków. W pierwszej mamy do czynienia z **trójdodatnimi** (trójwartościowymi) **kationami żelaza Fe^{3+}**, zaś w drugiej – z **dwudodatnimi** (dwuwartościowymi) **kationami żelaza Fe^{2+}**.

Przykładami związków należących do rodziny pierwszej, to jest zawierających kationy Fe^{3+}, są m. in.:

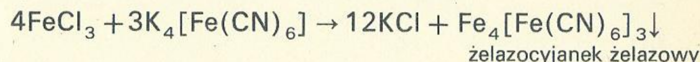
azotan żelazowy	$Fe(NO_3)_3$
chlorek żelazowy	$FeCl_3$
cytrynian żelazowy	$FeC_6H_5O_7 \cdot 3H_2O$
szczawian żelazowy	$Fe_2(C_2O_4)_3$

Jest rzeczą charakterystyczną, że 3 ostatnie związki, a więc chlorek, cytrynian i szczawian, wykazują czułość na światło. Prostym odczynnikiem, który umożliwi Ci szybką identyfikację kationów Fe^{3+} **jest żelazocyjanek potasu $K_4[Fe(CN)_6]$**, (kryształy żółte).

* Pirogalol – odczynnik do nabycia w sklepach z artykułami fotograficznymi

– Sprawdź to doświadczalnie.

W probówce napełnionej do połowy wodą rozpuść jeden kryształek $K_4[Fe(CN)_6]$ i dodaj do środka odrobinę roztworu $FeCl_3$ lub $Fe(NO_3)_3$. Po dodaniu którejkolwiek z soli żelaza trójwartościowego (kationy Fe^{3+}), powstaje natychmiast błękitny osad żelazocyjanku żelazowego:



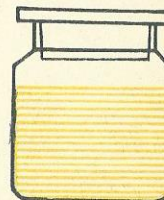
$$4FeCl_3 + 3K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow 12KCl + \underbrace{Fe_4[Fe(CN)_6]_3}_{\text{żelazocyjanek żelazowy}}\downarrow$$

Żelazocyjanek żelazowy, zwany potocznie *błękitem pruskim* lub *błękitem berlińskim*, jest wysoko cenionym pigmentem stosowanym przy wyrobie farb i tuszów.

> Zapamiętaj proszę: żelazocyjanek potasu – $K_4[Fe(CN)_6]$ reaguje z solami żelaza trójwartościowego, a nie reaguje z solami żelaza dwuwartościowego.

Reakcję barwną, również tylko z trójdodatnimi kationami żelaza Fe^{3+} dają:

– rodanek potasu KCNS

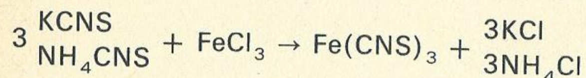


żelazocyjanek potasu $K_4[Fe(CN_6)]$
reaguje jedynie z kationami Fe^{3+}

– rodanek amonu NH_4CNS

– kwas galusowy lub tanina. Proszę, sprawdzić to doświadczalnie.

W 15 cm³ wody rozpuść 2–3 małe kryształki soli żelaza trójwartościowego, a więc np. $FeCl_3$ lub $Fe(NO_3)_3$. Z otrzymanego roztworu odlej 2–3 cm³ i dodaj 2 krople 5 % roztworu rodanku potasu lub amonu:



$$3\begin{matrix}KCNS\\NH_4CNS\end{matrix} + FeCl_3 \rightarrow Fe(CNS)_3 + \begin{matrix}3KCl\\3NH_4Cl\end{matrix}$$

Powstający **rodanek żelazowy $Fe(CNS)_3$** zabarwia roztwór na piękny kolor karminowoczerwony. Weź następnie 2–3 cm³ roztworu żelaza trójwartościowego i dodaj 2 krople 10 % rozwtoru kwasu galusowego albo taniny. Natychmiast całość ściemnieje i wytrąci się atramentowoczerwony pigment galusanu żelazowego. Określenia atramentowoczarny użyłem nie przypadkowo, bo galusan żelazowy stosowany był już od wieków do wyrobu najpiękniejszych i najtrwalszych atramentów, zwanych niegdyś inkaustami. W starych, średniowiecznych księgach alchemicznych znaleźć można wiele przepisów na sporządzanie atramentów, do których używano sok z narośli na liściach dębu, czyli tzw. galasówek, oraz siarczan żelazowy.

Zawarty w soku galasówek kwas galusowy, w połączeniu z jonami Fe^{3+} tworzy wyjątkowo trwały czarny pigment, będący głównym składnikiem atramentu. O trwałości tak sporządzonych średniowiecznych inkaustów najlepiej świadczą zachowane po dziś dzień księgi, w których pismo jest mniej wyblakłe, niż współczesne po niewielu latach.

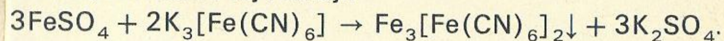
Druga z dwu rodzin związków żelaza, związki żelazawe

W porównaniu z kationami Fe^{3+}, kationy Fe^{2+} wiodą żywot o wiele skromniejszy, ponieważ nie mogą tworzyć tylu barwnych związków. Jedyną praktycznie reakcją analityczną, pozwalającą na szybkie wykrywanie kationów Fe^{2+} jest działanie **żelazicyjanku potasu $K_3[Fe(CN)_6]$** (kryształy czerwone). Najpopularniejszymi przedstawicielami rodziny żelaza dwuwartościowego są związki:

chlorek żelazawy	$FeCl_2$
siarczan żelazawy	$FeSO_4$

W 10 cm³ wody rozpuść 1–2 kryształki jednego z podanych związków. Do 2–3 cm³ takiego roztworu dodaj 1 kroplę roztworu żelazicyjanku potasu. Mieszanina w probówce natychmiast ściemnieje i zacznie się wytwarzać jakiś osad. Jest nim **żelazicyjanek żelazawy $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$**, zwany od nazwiska odkrywcy i badacza tej reakcji *błękitem Turnbulla.*

Proszę przepisz do swojego dziennika, nawet niezależnie od tego, czy będziesz ją sam przeprowadzał, czy też Ci się to nie uda, równanie tej reakcji:



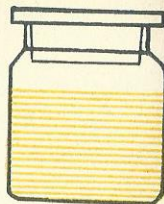
$$3FeSO_4 + 2K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow + 3K_2SO_4.$$

* * *

Ponieważ omawialiśmy tu dwa bardzo podobne związki tworzące z różnymi solami żelaza takie same (na oko) osady błękitów, nie zawadzi dokonać małego podsumowania:

a) żelazocyjanek potasowy – $K_4[Fe(CN)_6]$ (kryształy żółte)

żelazicyjanek potasu $K_3[Fe(CN)_6]$
reaguje jedynie z kationami Fe^{2+}



reaguje jedynie z kationami Fe^{3+}, dając błękit pruski, czyli żelazocyjanek żelazowy – $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$;

b) żelazicyjanek potasowy – $K_3[Fe(CN)_6]$ (kryształy czerwone) reaguje jedynie z kationami Fe^{2+}, dając błękit Turnbulla, czyli żelazicyjanek żelazawy – $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$.

– I jeszcze jedno ważne przypomnienie.

Do wielu następnych efektownych doświadczeń potrzebny nam będzie żelazocyjanek potasu (kryształy żółte), dlatego musisz już teraz pomyśleć o tym odczynniku. Jak i z czego otrzymać w laboratorium żelazocyjanek potasu $K_4[Fe(CN)_6]$ oraz jak związek ten przekształcić w żelazicyjanek potasu $K_3[Fe(CN)_6]$ (czerwony), dowiesz się już sam z książeczki z serii „Chemia dla Ciebie", z tomiku *Pierwiastki w moim laboratorium.*

Twój żelazawy papier światłoczuły

Chcesz wiedzieć: –

W jakim celu poświęciliśmy aż tyle czasu i uwagi reakcjom analitycznym kationów żelaza, skoro w głównym punkcie naszych zainteresowań stoją związki światłoczułe? – Na pytanie to za chwilę odpowiem z tym, że przed tym chciałbym zapoznać Cię z jeszcze jednym doświadczeniem.

W przyciemnionym pomieszczeniu sporządź roztwór o składzie

woda	100 cm^3
siarczan żelazowy $Fe_2(SO_4)_3$	5 g
kwas winowy $C_4H_6O_6$	5 g

Roztwór przelej do płaskiego naczynia np. kuwety fotograficznej i na powierzchni roztworu połóż kartkę dobrego kredowego papieru. Zaznaczam wyraźnie, że kartkę musisz **jedynie ostrożnie położyć** na powierzchni roztworu, lecz nie zanurzać jej. Gdyby zaistniały tu dla Ciebie jakieś specjalne trudności, bierzesz szeroki pędzel i po prostu powlekasz jednostronnie kartkę papieru roztworem. Ale i tym razem pamiętaj, że celem jest jedynie zwilżenie jednej powierzchni papieru, a nie jego nasycenie roztworem.

Jednostronnie zwilżone kartki papieru susz w ciemności, przyczepione spinaczami do rozciągniętej żyłki. W czasie gdy papiery schną, sporządź 50 cm^3 5 % roztworu żelazocyjanku potasu i 50 cm^3 5 % roztworu żelazicyjanku potasu. W ciemności na wysuszony papier (na stronę zwilżoną uprzednio roztworem) połóż daleko od siebie np. 2 żyletki lub 2 kawałeczki w ząbki powycinanej blaszki. Całość wynieś na światło dzienne lub umieść w pobliżu silnej żarówki i naświetlaj – na słońcu 3 minuty, albo żarówką – 10 minut. Po naświetleniu papier szybko przetnij na dwie części, po czym na jedną połówkę połóż bibułę lekko zwilżoną roztworem żelazocyjanku potasu, na drugą połówkę – bibułę, też lekko zwilżoną, lecz roztworem żelazicyjanku potasu.

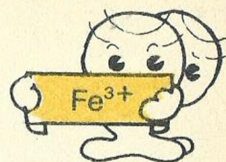
roztwór $Fe(SO_4)_3$
$C_4H_6O_6$

Papier kredowany

blaszki

Bibuła nasycona
$K_4[Fe(CN)_6]$

bibuła nasycona
$K_3[Fe(CN)_6]$



Już po paru sekundach na obu połówkach pojawią się barwne niebieskie plamy. Ale porównaj dokładnie rysunki. Są one zupełnie inne. I tak, pod bibułą nasyconą żelazocyjankiem potasu, na papierze na jasnym tle pojawi się ciemnoniebieski wyraźny rysunek żyletki bądź kawałka blachy. Natomiast pod bibułą nasyconą żelazicyjankiem potasu, tło na papierze będzie ciemnoniebieskie, a sam rysunek zupełnie jasny. Skoro wiesz, że żelazocyjanek daje reakcję barwną tylko z kationami Fe^{3+}, a żelazicyjanek tylko z kationami Fe^{2+}, to jasno z tego wynika, że oba te rodzaje kationów musiały się znajdować na papierze. Ba, ale skąd? Przecież do nasycenia papieru użyłeś roztworu, w skład którego wchodził **siarczan żelazowy $Fe_2(SO_4)_3$**, czyli związek zawierający tylko kationy Fe^{3+}. Skąd – pytasz więc – pojawiły się kationy Fe^{2+}, których obecność wykrył żelazicyjanek potasu? Sprawcą tego jest światło. To właśnie pod jego wpływem zachodzi redukcja kationów Fe^{3+} do Fe^{2+}. Im światło jest silniejsze i bardziej krótkofalowe, tym szybciej przebiega proces redukcji kationów żelazowych.

Do dalszych doświadczeń radzę Ci jednak użyć inne związki żelaza, a mianowicie szczawian i cytrynian. Wykazują one znacznie większą od siarczanu żelazowego czy chlorku światłoczułość i większą selektywność. Z ich pomocą będziesz mógł nie tylko wykonywać różne zupełnie niezłe papiery światłoczułe do kopiowania rysunków, ale spróbujesz również przebadać wpływ intensywności oświetlenia na zachodzące procesy fotochemiczne.

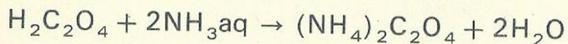
Szczawian potasowożelazowy

Uprzedzam z góry, że otrzymanie tego związku o wzorze $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ w warunkach amatorskich nie będzie łatwe, a ściślej biorąc, zabierze nam dużo czasu. Syntezę rozłożyć musisz na trzy etapy:

- otrzymanie szczawianu żelazawego;
- otrzymanie związku zespolonego szczawianu potasowożelazawego,
- utlenienie związku żelazawego do żelazowego.

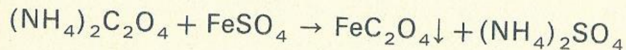
Rozpoczynamy od wykonania roztworu 20 g **kwasu szczawiowego $H_2C_2O_4$** w 200 cm³ wody. Po przesączeniu roztwór ten zobojętnij, dodając ok. 50 cm³ 10 % roztworu amoniaku NH_3aq. Odczyn musisz kontrolować papierkiem lakmusowym.

W wyniku reakcji



$$H_2C_2O_4 + 2NH_3aq \rightarrow (NH_4)_2C_2O_4 + 2H_2O$$

powstaje szczawian amonu. Do tak otrzymanego roztworu szczawianu amonu dodaj 42 g siarczanu żelazawego $FeSO_4$ rozpuszczonego w 90 cm³ wody. Wytrąca się żółty osad szczawianu żelazawego:



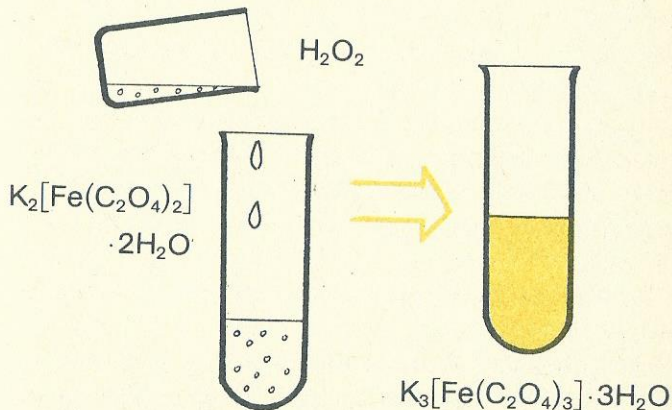
$$(NH_4)_2C_2O_4 + FeSO_4 \rightarrow FeC_2O_4\downarrow + (NH_4)_2SO_4$$

Otrzymany osad przenieś do zlewki i dodaj 10 g szczawianu potasu rozpuszczonego w 50 cm³ wody. Jeżeli nie masz gotowego szczawianu potasu, to możesz go łatwo otrzymać, zobojętniając kwas szczawiowy **wodorotlenkiem potasu KOH**, lub **węglanem potasu K_2CO_3**.

W wyniku działania nadmiaru szczawianu potasu na szczawian żelazawy, podczas krystalizacji tworzy się kompleksowy związek szczawian potasowożelazawy, a właściwie ściślej – **dwuszczawianożelazian potasu $K_2[Fe(C_2O_4)_2]\cdot 2H_2O$**.

Całość bardzo dokładnie odparuj, a gdy zaczną się już tworzyć pierwsze kryształki, preparat odstaw do krystalizacji. Kompleksowy związek szczawianopotasowożelazawy ma barwę żółtą. Odsącz go i nie susząc zadaj 3 % roztworem wody utlenionej H_2O_2. Wodę utlenioną dodawaj małymi porcjami po 2–3 cm³ i całość intensywnie zmieszaj.

Już po dodaniu pierwszej porcji wody utlenionej, zauważysz coś osobliwego. Oto dotychczas żółty krystaliczny osad zacznie ciemnieć, niebieszczeć, aż wreszcie przyjmie barwę szmaragdowozieloną. Takie właśnie zabarwienie sygnalizu-



je, że powstał potrzebny Ci związek kompleksowy żelaza trójwartościowego. Mianowicie w procesie utleniania, żółty $K_2[Fe(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ przechodzi w szmaragdowozielony $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$. Zapiszemy to jeszcze inaczej, zaznaczając wartościowość barwnych anionów:

$Fe^{2+}[(C_2O_4)_2]^{4-}$ żółty

$Fe^{3+}[(C_2O_4)_3]^{6-}$ szmaragdowozielony

Jak z tego widzisz, pod działaniem wody utlenionej znikły kationy Fe^{2+}, a powstały Fe^{3+}. Doświadczenie niech udowodni, czy tak jest rzeczywiście oraz czy Twoje wysiłki zostały naprawdę uwieńczone powodzeniem.

W jednej probówce przygotuj bardzo rozcieńczony roztwór żelazocyjanku potasu, w drugiej też rozcieńczony wodny roztwór żelazicyjanku potasu. Weź odrobinę substancji żółtej czyli $K_2[Fe(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$, rozpuść w wodzie i dodaj parę kropli roztworu żelazicyjanku potasu. Zgodnie z przewidywaniami, pojawi się znany Ci już dobrze błękit Turnbulla. Czyli, jak dotychczas, wszystko się zgadza: w roztworze substancji żółtej obecne są kationy Fe^{2+}.

A teraz taką samą próbę wykonajmy z roztworem substancji szmaragodowozielonej. Ponieważ jest ona barwna, musimy zastosować ją w dużym rozcieńczeniu. Tym razem dodanie roztworu żelazicyjanku nie powinno wywołać reakcji barwnej.

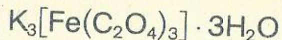
– *Dlaczego używa Pan w tym miejscu trybu warunkowego?* – chcesz wiedzieć.

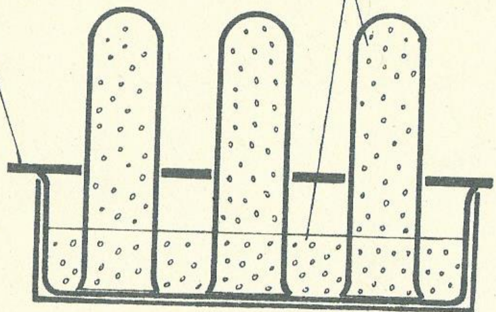
Po prostu nie mam jeszcze pewności, czy wszystkie kationy Fe^{2+} zostały już utlenione do Fe^{3+}. Dlatego właśnie powiedziałem, że dodanie żelazicyjanku potasu nie powinno wywołać reakcji barwnej. (Jeżeli jednak reakcja taka zostanie wywołana, to musisz po prostu dodać jeszcze raz świeżą porcję H_2O_2 i całość dokładnie wymieszać.)

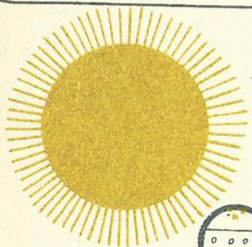
Szczawian potasowożelazowy + światło

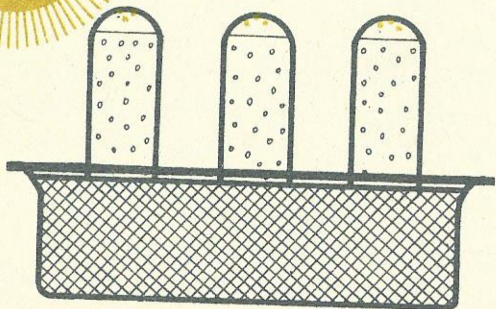
Zanim wreszcie przystąpisz do doświadczeń z właśnie otrzymanym szczawianem potasowożelazowym, uprzedzam Cię lojalnie, że jest to związek nadzwyczaj delikatny i wrażliwy. Ogrzewany podczas suszenia do 60°C ulega już samorozkładowi. Co gorsze, pozostawiony na świetle zmienia barwę, to znaczy stopniowo jaśnieje, aż wreszcie staje się żółtawy. Znając już z doświadczenia reakcję odwrotną, to jest przeprowadzenie przez utlenienie związku żółtego w niebieskozielony, łatwo się domyślić, że pod wpływem światła zachodzi redukcja. Dlatego świeżo otrzymany związek odsącz i susz w ciemności, a jeżeli jest to niemożliwe – przynajmniej przy świetle czerwonym.

Do doświadczenia konieczne są co najmniej 3 małe probówki. Z kolei musisz przygotować mały *krystalizatorek*. Boczne ścianki krystalizatorka od zewnątrz, jak również i dno musisz okleić ciemnym papierem albo szerokim przylepcem. Oprócz tego naszykuj 2 rurki zwinięte z cienkiego papieru i 10 % roztwór szmaragdowozielonego roztworu szczawianu potasowożelazowego. Ten ostatni roztwór wykonaj przy świetle czerwonym. Również przy świetle czerwonym napełnij roztworem szczawianu potasowożelazowego 3 małe probówki i do krystalizatorka wlej 2-centymetrową warstwę tego roztworu.





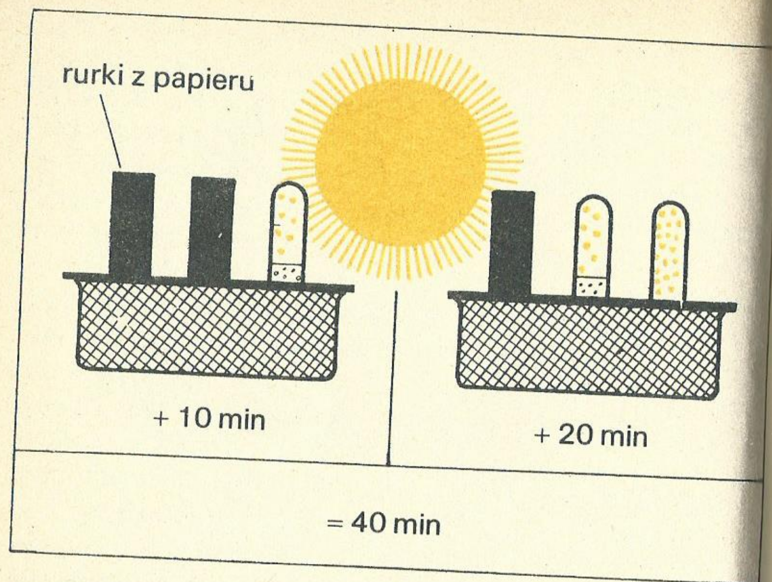




Z kartonu wytnij spory krążek, a następnie wykonaj w nim 3 otwory takiej średnicy, aby weszły w nie nasze probówki. Teraz (ciągle przy świetle czerwonym) napełnione całkowicie probówki zamknij kolejno palcem, odwróć wylotem do dołu i w pozycji pionowej wstaw do krystalizatorka. (W żadnej z probówek nie powinien pojawić się pęcherzyk gazu!) W jednej jest, o ile się nie mylę. Więc probówkę musisz jeszcze raz napełnić roztworem. Podkreślam z całą stanowczością – **obecność pęcherzy powietrza w probówkach zepsuje cały efekt doświadczenia.** Chyba nauczyłeś się już mi wierzyć? Gdy probówki umieszczone są już w krystalizatorze, nałóż od góry krążek tektury tak, aby probówki weszły w otwory. Dzięki krążkowi probówki stoją same pionowo, a ponadto, co jest bardzo ważne, tektura zasłoni powierzchnię roztworu w krystalizatorze przed działaniem światła. Tak zmontowany zestaw widzisz na rysunku obok.

Nadchodzi moment kulminacyjny. Krystalizatorek z trzema probówkami wynieś na światło dzienne lub zbliż do silnej żarówki. Po 10 minutach naświetlania zauważysz, iż w górnej części probówek, w których na początku nie było ani jednego pęcherzyka, teraz poczynają się gromadzić maleńkie banieczki gazu. Jeżeli opisane zjawisko stwierdzisz we wszystkich probówkach, wtedy dwie probówki nakryj szczelnie rurkami z papieru, a pozostałą naświetlaj jeszcze przez 10 minut. Po tym czasie zdejmij ochronną rurkę z jednej probówki i całość znów naświetlaj (teraz przez 20 minut).

Po przeniesieniu do światła czerwonego i zdjęciu ostatniej ochronnej rurki stwierdzisz, że w trzech probówkach zebrały się 3 różne ilości jakiegoś gazu. Najwięcej będzie go w probówce cały czas naświetlanej, mniej będzie w drugiej, a je-



szcze mniej w trzeciej. Zanotuj w dzienniku czasy naświetlań poszczególnych probówek. Wynoszą one

10+10+20 = 40minut
10+10 = 20 „
10 = 10 „

Tak na oko, bo nie dysponujesz odpowiednimi przyrządami pomiarowymi, ilości gazu zebranego w poszczególnych probówkach są chyba proporcjonalne do czasu naświetlania, prawda?

Pytasz teraz:

– *Co to za gaz zebrał się w probówkach? Z czego on powstał?*

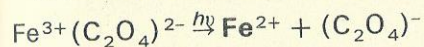
Prosta analiza chemiczna wykazałaby, że w każdej z trzech probówek zgromadził się **dwutlenek węgla CO_2**. Swoją obecność w probówkach, jak się domyślasz, zawdzięcza on działaniu światła. Wodne roztwory szczawianu potasowożelazowego poddane intensywnemu działaniu światła, rozkładają się z wydzieleniem CO_2.

Reakcja ta jest dosyć skomplikowana, ale jej najważniejsze etapy, to:

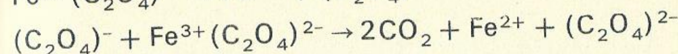
– redukcja kationów Fe^{3+} do Fe^{2+};

– utlenienie równoważnej ilości anionów szczawianowych $C_2O_4{}^{2-}$ do CO_2.

A teraz podaję Ci przebieg całej reakcji:



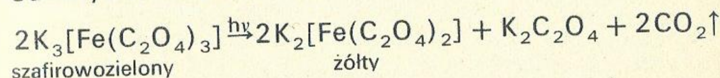
$$Fe^{3+}(C_2O_4)^{2-} \xrightarrow{h\nu} \mathbf{Fe^{2+}} + (C_2O_4)^-$$



$$(C_2O_4)^- + Fe^{3+}(C_2O_4)^{2-} \rightarrow 2CO_2 + Fe^{2+} + (C_2O_4)^{2-}$$

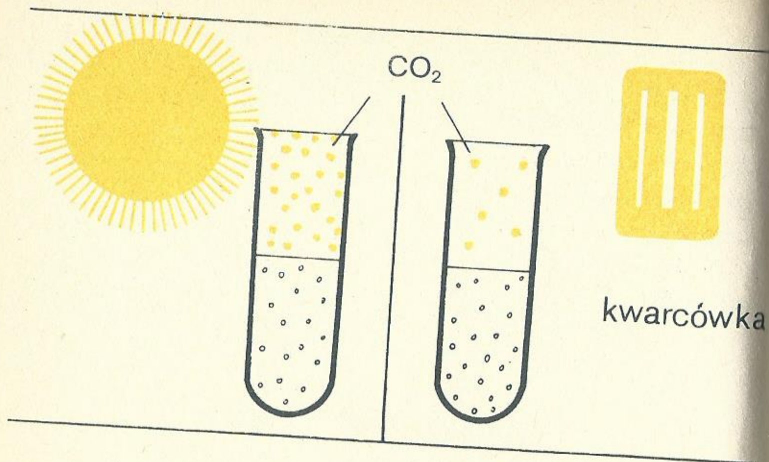
Pierwszym i decydującym procesem jest więc redukcja kationów Fe^{3+} do Fe^{2+} przez jony szczawianowe pod wpływem katalitycznego działania światła.

Sumarycznie zapisać to możemy tak:



$$\underset{\text{szafirowozielony}}{2K_3[Fe(C_2O_4)_3]} \xrightarrow{h\nu} \underset{\text{żółty}}{2K_2[Fe(C_2O_4)_2]} + K_2C_2O_4 + 2CO_2\uparrow$$

Jak już mówiłem, reakcja rozkładu zespolonego związku żelaza przebiega w ścisłej zależności od ilości pochłoniętej energii świetlnej. Dlatego właśnie szczawian potasowożelazowy znajduje zastosowanie w **aktinometrii** do pomiarów energii świetlnej. Mając ten związek, a ściślej biorąc jego wodny roztwór, możesz świetnie doświadczalnie prześledzić, jaką energię niosą ze sobą poszczególne rodzaje promieniowania. I tak np., zaledwie parominutowe naświetlanie lampą kwarco-



wą (promienie nadfioletowe) spowoduje wydzielenie takiej ilości CO_2, jak kilkudziesięciominutowe naświetlanie zwykłym światłem dziennym. Dalej, przy tym samym czasie naświetlania, znacznie większe ilości CO_2 powstają pod działaniem promieniowania o barwie niebieskiej niż żółtej.

– Przypuszczam, że wykonasz teraz takie próby samodzielnie. Oczywiście pomiar energii pochłoniętego światła poprzez oznaczenie objętości wydzielającego się CO_2 jest metodą bardzo prymitywną. Dlatego też w *aktinometrach* stosowanych w pracach fotochemicznych, wykorzystuje się o wiele czulszą reakcję. Mianowicie, do roztworu szczawianu potasowożelazowego dodaje się parę kropel roztworu organicznego związku fenantroliny. Związek ten, niczym pies gończy, wywącha nawet śladowe ilości jonów żelazawych Fe^{2+}, z którymi natychmiast tworzy jaskrawo czerwone związki. Dzięki tej reakcji pochłonięta energia świetlna jest proporcjonalna do

intensywności barwy roztworu, który łatwo i dokładnie określa się za pomocą kolorymetru.

Najnowocześniejsze aktinometry wykorzystują impulsy laserowe do **fotolizy** czyli rozkładu pod wpływem światła różnych barwnych związków.

CYJANOTYPIA JAKO TAKA 2

Zajmiemy się teraz praktycznym zastosowaniem światłoczułych związków żelaza do wszelkiego rodzaju **kopiowania** i **powielania** np. reprodukcji planów czy rysunków. Metoda ta była szeroko stosowana w technice od końca ubiegłego wieku aż do połowy wieku XX. Obecnie wyparła ją niemal całkowicie **kserografia.** W tym miejscu na moment zatrzymam się przy kserografii, ponieważ jestem zdania, że powinieneś wiedzieć o niej co najmniej tyle.

– W technice kserograficznej wykorzystywane są właściwości gromadzenia się ładunków elektrostatycznych w ciemności na powierzchniach różnych substancji np.

selenu i żywic. Miejsca naświetlone tracą ładunki, a miejsca nienaświetlone nie tracą ładunków elektrostatycznych i dzięki temu mogą zatrzymywać się na swojej powierzchni barwny proszek. Ten proszek później przenoszony jest na papier i tworzy obraz.

Ponieważ dziś w świecie panuje moda retro, zaplanowałem teraz dla Ciebie przeprowadzenie cyklu ciekawych doświadczeń właśnie z nieużywanymi już prawie w technice światłoczułymi związkami żelaza. Domyślasz się już na pewno, że wykorzystywać będziemy światłoczułe własności związków żelaza, a więc reakcje kationów żelazowych i żelazawych, jak również i reakcje barwne, charakterystyczne dla kationów Fe^{3+} oraz Fe^{2+}. W zależności od obranej techniki, obraz będą nam tworzyć produkty barwne albo jednych, albo drugich kationów.

I jeszcze jedno zdanie natury ogólnej. Sama nazwa **cyjanotypia** wywodzi się od faktu, że w trakcie procesu reprodukcji powstają żelazocyjanki i żelazicyjanki. Myślę tu oczywiście o pierwszej części wyrazu „cyjano", bo druga część „typia" pochodzi od greckiego słowa *typos* – odbicie.

* * *

W zależności od sposobu, w jaki tworzą się barwne związki żelaza w cyjanotypii, rozróżniamy dwie techniki:

a) pozytywową,

b) negatywową.

Technika **pozytywowa**, to zastosowanie właściwości soli żelaza nierozłożonego. W tym przypadku barwny związek

powstaje w wyniku reakcji odpowiedniego odczynnika z nierozłożonymi (nie-zredukowanymi) przez światło związkami trójwartościowego żelaza. W technice pozytywowej, gdy kopiujesz rysunek, czarnej kresce na oryginale odpowiadają ciemne linie na powstającej kopii. A więc zależnie od stosowanego związku, na jasnym tle powstają linie niebieskie, czarne lub sepiowe.

Technika **negatywowa**, to zastosowanie właściwości soli żelaza dwuwartościowego rozłożonego. Otrzymujesz jasny rysunek na ciemnym tle. Są to linie białe na tle niebieskim ewentualnie sepiowym. Liniom białym na odbitce odpowiadają czarne miejsca rysunku. Właśnie w tych miejscach chronionych ciemnym kolorem przed światłem, nie nastąpiła redukcja związków żelazowych.

– *A którą z tych technik Pan mi poleca?* – chcesz wiedzieć.

– Trudno odpowiedzieć jednoznacznie, bo każda z nich ma swoiste wady oraz zalety.

Bezsprzecznymi zaletami metody pozytywowej jest doskonała czytelność powstających odbitek, gdzie ciemny rysunek kontrastuje z jasnym tłem. Drugą, bardzo ważną zaletą metody pozytywowej jest wysoka światłoczułość papierów, dzięki czemu naświetlanie trwa bardzo krótko. Natomiast do wad zaliczyć trzeba trudniejsze do sporządzenia roztwory i większą, niż w technice negatywowej ilość czynności, np. utrwalanie.

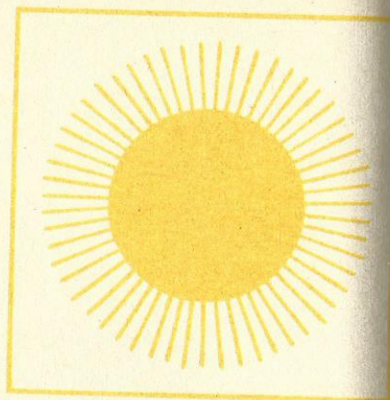
Z kolei zalety metody negatywowej, to proste roztwory i nieliczne operacje. Wady – długie czasy naświetlania, no i nie zawsze całkowicie czytelny rysunek.

W Twoich warunkach amatorskich, kluczem do wyboru tej lub tamtej techniki muszą być po pierwsze sprawy surowcowe, czyli mówiąc zwyczajnie – możliwość nabycia bądź wykonania takiego czy innego związku. Dlatego podam Ci parę przepisów, aby było z czego wybrać. Chcesz o coś zapytać? Słucham, mów.



– *Do jakich celów może służyć technika cyjanotypii, niezależnie czy to pozytywowej czy negatywowej?*

Bardzo słuszne pytanie natury ogólnej. Uważam, że przede wszystkim do kopiowania, a więc do powielania planów i rysunków technicznych, wykonanych na kalce lub przeświecającej bibułce. Metodą cyjanotypii, bez użycia aparatu fotograficznego możesz również powielać teksty, wykonać ozdobny papier listowy czy kartki pocztowe, i w końcu sporządzać desenie na abażurach. Ponadto, dzięki wykorzystaniu światłoczułych właściwości soli żelaza, będziesz mógł wykonywać obrazy nawet na... tkaninach.



CYJANOTYPIA POZYTYWOWA 3

Zrobisz teraz sam światłoczuły papier, który Ci umożliwi wykonywanie reprodukcji metodą cyjanotypii pozytywowej. Krótko mówiąc wykorzystasz nierozłożone przez światło związki żelaza i dzięki temu uzyskasz ciemne linie rysunku na jasnym tle.

W zależności od składu roztworu, którym pokryjesz papier, barwa powstającego w wyniku kopiowania rysunku może być różna – od niebieskiej poprzez sepiową do czarnej.

Będzie to nie tylko zabawa ale także praktyczna lekcja chemii i cierpliwości i jednocześnie satysfakcja z osiągnięcia.

Rysunek niebieski

W oddzielnych naczyniach sporządź 3 roztwory:

a) 20 g gumy arabskiej w 100 cm^3 wody destylowanej,

b) 50 g cytrynianu żelazowo-amonowego $Fe(NH_4)_3 \cdot (C_6H_5O_6)_2 \cdot 3H_2O$ w 100 cm^3 wody destylowanej;

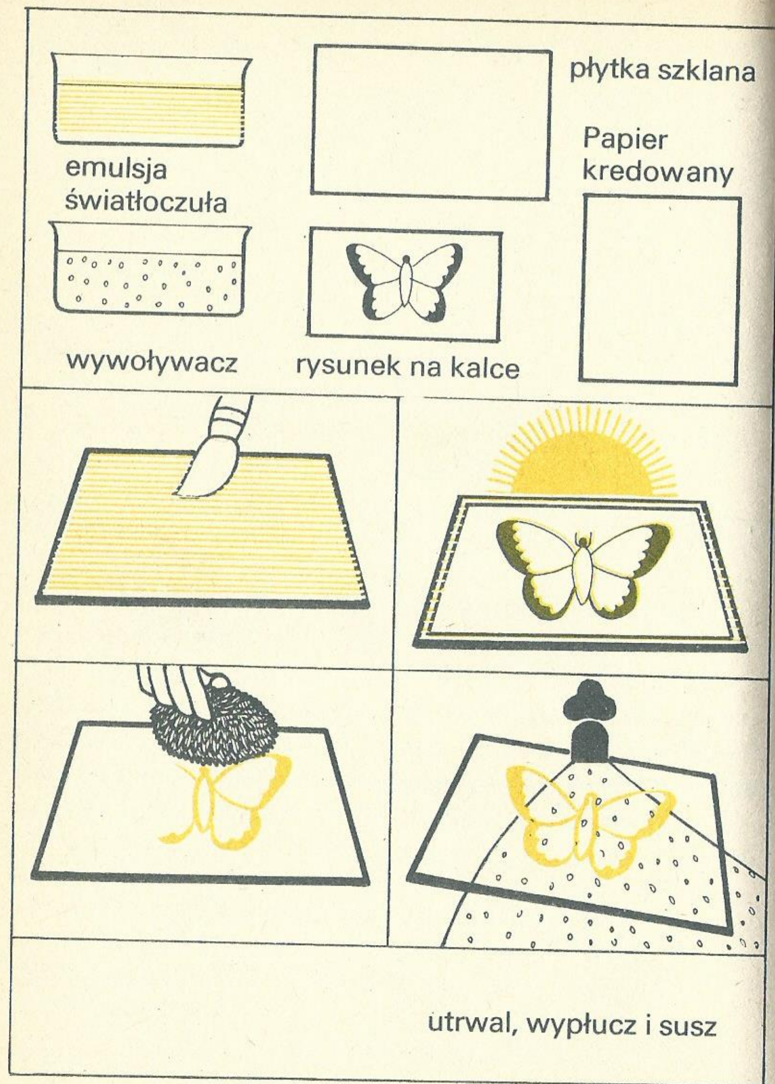
c) 50 g chlorku żelazowego $FeCl_3$ w 100 cm^3 wody destylowanej.

Bezpośrednio przed użyciem roztwory zmieszaj przy pomarańczowym świetle w następujących ilościach i kolejności

roztwór: *a* – 20 cm^3
b – 8 cm^3
c – 5 cm^3

Po zmieszaniu całość odstaw na 2–3 godziny (obowiązuje ciemność lub światło pomarańczowe).
Po tym czasie powstanie rodzaj rzadkiej pasty. Pastę tę nakładaj na papier szerokim pędzlem cienko, lecz równomiernie, po czym papier wysusz. Papier przeznaczony do uczulania go światłoczułą mieszaniną, nie może być zbyt nasiąkliwy, czyli musi być dobrze klejony. Jeżeli nie dysponujesz dobrym papierem klejonym, np. kredowym, to zwykły papier powlecz 3 % wodnym roztworem żelatyny. Tu proszę Cię o chwilę uwagi.

– Papier powlekany roztworem żelatyny będziesz jeszcze wielokrotnie wykonywał na potrzeby otrzymania rozmaitych typów odbitek. Proszę Cię, czytaj uważnie przepisy które Ci podaję, bo drobne różnice są tu bardzo ważne i nie możesz ich lekceważyć.



Dopiero po wysuszeniu, na stronę pokrytą żelatyną możesz nakładać mieszaninę światłoczułą. Tak przygotowanego i wysuszonego papieru nie możesz już bez obawy zniszczenia wystawiać na działanie światła słonecznego ani sztucznego.

Kopiowanie na Twoim papierze polega na położeniu na nim rysunku wykonanego np. czarnym tuszem na kalce, przykryciu czystą szybą i poddaniu naświetlaniu. Czas naświetlania w świetle słonecznym wynosi 2–5 minut. Naświetlanie przerwij, gdy na papierze zauważysz wyraźny już żółty rysunek na ciemnym tle.

Teraz przystępujesz do wywoływania obrazu. W tym celu papier umieść na płycie szklanej i gąbką lub miękkim pędzlem zwilż powierzchnię papieru 20 % wodnym roztworem żelazocyjanku potasu $K_2[Fe(CN)_6]$. Jak pod dotknięciem czarodziejskiej pałeczki na papierze wystąpią ciemnoniebieskie linie czy płaszczyzny, odpowiadające ciemnym punktom kopiowanego rysunku.

Skoro cały obraz już się pojawi, powierzchnię papieru spłucz wodą, uważając, aby nie podciekła ona pod papier. W przeciwnym razie utworzą się brunatne zacieki. W celu utrwalenia, papier – tym razem już cały – kąp przez 1–2 minuty w 3 % roztworze **kwasu solnego HCl**, a następnie bardzo dokładnie wypłucz w wodzie. Jestem przekonany, że opis doświadczenia, jest dla Ciebie jasny. Natomiast będę spokojniejszy, gdy powtórzę Ci, jaki jest chemizm tych reakcji.

Niebieski rysunek powstaje w wyniku reakcji żelazocyjanku potasu z niezredukowanymi w miejscach ciemnych rysunku kationami Fe^{3+}. Natomiast dodatek gumy arabskiej spełnia rolę ochronną zredukowanych kationów Fe^{2+} przed ich utlenieniem się na powietrzu do Fe^{3+}.

Rysunek sepiowy

Teraz w oddzielnych naczyniach sporządź 3 inne roztwory:

a) 12 g cytrynianu żelazowo-amonowego* i 2 g kwasu winowego w 100 cm^3 wody dest.;

b) 3 g żelatyny w 50 cm^3 wody dest.;

c) 5 g azotanu srebra $AgNO_3$ w 50 cm^3 wody dest.

Roztwory *a* i *b* ogrzej do temp. 40°C, po czym, już w świetle pomarańczowym zmieszaj i dodaj roztwór *c*. Całość znów dokładnie wymieszaj. Do powlekania takim roztworem konieczne są *papiery* mocno klejone, a więc np. *fotograficzne*. Jeżeli papieru takiego nie masz, to w 100 cm^3 wody rozpuść ogrzewając 3 g żelatyny (poprzednio już namoczonej). Po rozpuszczeniu się żelatyny dodaj 5 cm^3 wody, w której rozpuszczone jest 0,3 g **siarczanu chromowoamonowego** $\mathbf{NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O}$, zwanego popularnie **ałunem chromowym.** Ciepłym jeszcze roztworem żelatyny, za pomocą szerokiego pędzla powlekaj gładki papier maszynowy, po czym susz go zawieszony spinaczami na sznurku czy żyłce. Tak przygotowany papier przy świetle pomarańczowym powlecz mieszaniną światłoczułą. Używaj do tego również szeroki pędzel. Po wysuszeniu (oczywiście w ciemności) papiery są już gotowe do kopiowania.

Naświetlanie poprzez rysunek na kalce przy świetle słonecznym trwa bardzo krótko, 0,5 – 1 minutę. Wywoływanie naświetlonego rysunku prowadzisz kąpiąc go w wodzie. Na-

---

* Przepis na jego wykonanie znajdziesz na s. 83.

rysunek niebieski
- guma arabska
- $Fe(NH_4)_3 \cdot (C_6H_5O_6)_2 \cdot 3H_2O$
- $FeCl_3$

rysunek sepiowy
- $Fe(NH_4)_3 \cdot (C_6H_5O_6)_2 \cdot 3H_2O$
- kwas winowy
- żelatyna
- $AgNO_3$

rysunek czarny
- $Fe(SO_4)_3$
- kwas winowy
- żelatyna
- $FeCl_3$

tychmiast po zanurzeniu papieru w wodzie, pojawią się ciemne linie rysunku. Aby obraz wzmocnić i utrwalić, papier umieść na 5 minut w 1 % wodnym roztworze **tiosiarczanu sodu** $\mathbf{Na_2S_2O_3}$. Po wzmocnieniu i utrwaleniu papier wypłucz i wysusz.

Pytasz: – *A jakie reakcje zachodziły tym razem?*

W opisanej metodzie zasadniczą substancją światłoczułą są sole żelazowe. Pod katalitycznym działaniem światła ulegają one redukcji, czyli kationy Fe^{3+} przechodzą w Fe^{2+}. Natomiast w miejscach nienaświetlonych, wskutek reakcji soli żelazowych Fe^{3+} z solami srebra, tworzy się brunatnosepiowy produkt reakcji.

Rysunek czarny

Sporządź oddzielnie aż cztery roztwory:

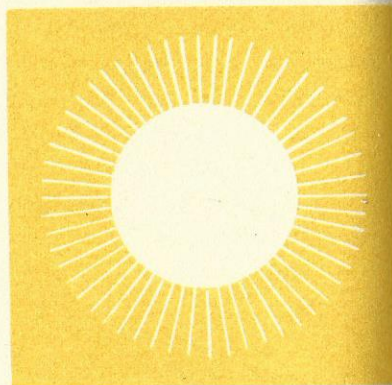
a) 10 g siarczanu żelazowego $Fe_2(SO_4)_3$ w 100 cm³ wody dest.;
b) 10 g kwasu winowego w 100 cm³ wody dest.;
c) 10 g żelatyny w 100 cm³ wody dest.;
d) 10 g chlorku żelazowego $FeCl_3$ w 100 cm³ wody dest.

Bezpośrednio przed uczulaniem papieru roztwory *a*, *b* i *c* zlej razem, po czym dodaj i roztwór *d*. Papier przeznaczony do powlekania mieszaniną światłoczułą musi być znów silnie klejony. Jeżeli takiego nie posiadasz, to zwykły gładki papier maszynowy powlecz tak, jak w poprzednim przepisie roztworem żelatyny z ałunem chromowym.

Przy świetle pomarańczowym powlecz papier za pomocą szerokiego pędzla mieszaniną światłoczułą. Po wysuszeniu papier jest gotowy do kopiowania na nim rysunków. Połóż na nim rysunek, przyciśnij go szybą i wystaw na światło słoneczne. Czas naświetlania wynosi 2–5 minut i musisz go sobie eksperymentalnie wyznaczyć. Ogólna rada, to naświetlać tak długo, aż naświetlone miejsca zbieleją. Wywoływanie obrazu wykonaj w roztworze zawierającym około 500 cm³ wody, 4 g kwasu galusowego i 1 g kwasu szczawiowego. Już po paru sekundach zanurzenia naświetlonego papieru w podanym wywoływaczu, pojawią się czarne linie rysunku.

Jeżeli czas naświetlania dobrałeś właściwie, to na całkiem białym tle otrzymasz czarne linie rysunku. Gdy czas naświetlania był za krótki, tło zamiast białego będzie szare. A gdy naświetlanie trwało za długo, linie obrazu nie są całkowicie

czarne. Tym razem Twój obraz tworzą niezredukowane sole żelazowe, które w połączeniu z kwasem galusowym dają związek o barwie czarnej. Inaczej mówiąc, w miejscach naświetlonych nastąpiła redukcja kationów Fe^{3+} do Fe^{2+}. Natomiast w miejscach osłoniętych przed światłem rysunkiem, kationy Fe^{3+} reagują z kwasem galusowym i dają produkt reakcji o barwie intensywnie czarnej. I popatrz. Tak szybko omówiliśmy obrazy pozytywowe. Technika ta jest doprawdy nieskomplikowana.



CYJANOTYPIA NEGATYWOWA 4

W technice negatywowej będziesz miał do czynienia z rozłożonymi przez światło solami żelaza. Dlatego też otrzymasz tu jasny rysunek na ciemnym tle. Będą to linie białe na tle niebieskim bądź sepiowym. Liniom białym z Twojego rysunku odpowiadają więc na odbitce czarne miejsca rysunku. Właśnie w tych miejscach chronionych ciemnym kolorem rysunku przed promieniami światła, nie nastąpi rozkład związków żelazowych. Żelazo nie ulegnie redukcji.

Sposób postępowania i surowce

Wytworzenie albo przeniesienie rysunku czy jakiegoś obrazu na papier, karton albo tkaninę metodą cyjanotypii, składa się z następujących czynności:

1) sporządzanie mieszaniny światłoczułej;
2) przygotowanie i uczulanie papieru;
3) stykowe kopiowanie obrazu;
4) wywoływanie i utrwalanie obrazu;
5) ewentualne tonowanie czyli podbarwianie tła.

Zanim przystąpisz do prac związanych z reprodukowaniem rysunków czy obrazów, powiem Ci jeszcze parę słów o surowcach i odczynnikach.

Papier. Musi on być silnie klejony, aby nie nasiąkał wgłąb. Całkowicie więc nieprzydatna jest bibuła, bo ciecz wsiąka w nią i na zasadzie włoskowatości „rozpełza" się we wszystkich kierunkach.

Na papierze przesiąkliwym nie da się więc otrzymać rysunku o równych cienkich liniach. Będą one zawsze szerokie, postrzępione, rozlane. Obiektywnym miernikiem przydatności bądź nieprzydatności danego papieru do cyjanotypii, jest możliwość całkowitego zmycia zeń światłoczułej mieszaniny.

Próbę przeprowadź następująco. Paseczek badanego papieru powlecz przy świetle pomarańczowym jedną z mieszanin światłoczułych, podanych na s. 86, 87 i 88. Po wysuszeniu w ciemności bez naświetlania zmyj mieszaninę wodą. Jeżeli zmyła się ona całkowicie i paseczek nie różni się odcieniem od całego arkusza, papier przeszedł próbę przydatności. Natomiast nieusunięte zabarwienie brunatne świadczy o nieprzydatności danego papieru do cyjanotypii.

używaj wody destylowanej

NH_3aq
$FeCl_3$
H_2O

$AgNO_3$

H_2O

$Fe(OH)_3$

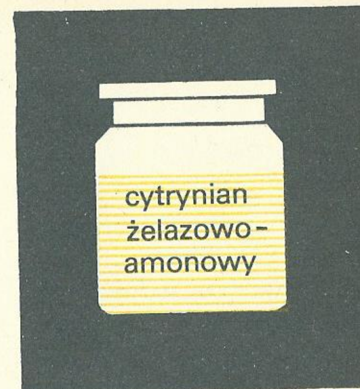
roztwór kwasu cytrynowego

kwasek cytrynowy

max
50°C

$Fe(NH_4)_3 \cdot (C_6H_5O_6)_2 \cdot 3H_2O$

NH_3aq



Żelazicyjanek potasu $K_3[Fe(CN)_6]$ powinien być jasno brązowy.

Cytrynian żelazowoamonowy $Fe(NH_4)_3 \cdot (C_6H_5O_6)_2 \cdot 3H_2O$ spotykany jest w dwu odmianach zielonej i brązowej. Do celów cyjanotypii, dzięki swej wyższej światłoczułości, lepsza jest odmiana zielona.

Jakość przyszłych rysunków czy obrazów zależy od czystości obu tych związków. Wiem dobrze, iż nabycie cytrynianu żelazowoamonowego nie będzie łatwe. Dlatego podaję Ci przepis na wykonanie tego związku we własnym zakresie. Półproduktami do syntezy tego związku jest świeżo strącony osad **wodorotlenku zelazowego $Fe(OH)_3$**, kwas cytrynowy oraz amoniak. Pracę zacznij od otrzymania wodorotlenku żelazowego $Fe(OH)_3$. W tym celu sporządź 100 cm³ 10% roztworu chlorku żelazowego $FeCl_3$. Do roztworu tego dodaj 500 cm³ wody, 10 cm³ 10% amoniaku i całość dopełnij do 2 dm³ wodą. Wytrąca się wtedy osad wodorotlenku żelazowego. Osad przemywaj przez dekantację wodą, aż do zaniku reakcji na chlorki (próba na AgCl). W tym celu do wody po płukaniu dodaj kroplę roztworu azotanu srebra $AgNO_3$; jeżeli nie wystąpi zmętnienie świadczy to o nieobecności chlorków.

Ale uwaga – do przemywania osadu $Fe(OH)_3$ musisz koniecznie używać wody destylowanej, bo w wodocią-

gowej zawsze wykryjemy chlorki. Gdy stwierdzisz już zanik chlorków, wtedy osad odsącz, lekko wyciśnij na bibule i rozpuść w roztworze o składzie:
140 cm^4 wody,
36 g krystalicznego kwasu cytrynowego.

Aby przyspieszyć rozpuszczanie się osadu, całość ogrzej do 50°C. Po rozpuszczeniu roztwór przesącz i wreszcie dodaj do niego 18 g krystalicznego kwasu cytrynowego (kupisz go napewno w sklepach spożywczych pod nazwą „kwasek cytrynowy").

Teraz następuje moment najważniejszy. Tak otrzymany roztwór należy zobojętnić stężonym, a następnie bardzo lekko zalkalizować rozcieńczonym amoniakiem. Odczynnik ten dodajesz więc powoli, stopniowo, bardzo małymi porcjami, mieszając stale roztwór. Jednocześnie papierkiem lakmusowym lub lepiej papierkiem tzw. uniwersalnym, kontrolujesz odczyn. Najpierw musisz osiągnąć pH=4–5, a następnie dodać bardzo mały nadmiar rozcieńczonego 2–3 % amoniaku, aby roztwór był tylko lekko alkaliczny (pH=8). Przypominam i ostrzegam, że czynność tę przeprowadzasz bardzo ostrożnie, aby nie dodać zbyt wiele amoniaku. Teraz otrzymany roztwór cytrynianu żelazowoamonowego zagęść, ale też bardzo ostrożnie. Chodzi o to, aby podczas ogrzewania nie przekroczyć temperatury 50°C, bo nastąpi rozkład związku. Po uzyskaniu już konsystencji syropu, roztwór wylej na szkło i susz w temperaturze 40°C. Suszenie, i to bez najmniejszego ryzyka przegrzania, możesz również przeprowadzić w lodówce. W niskich temperaturach również następuje intensywne parowanie.

Gotowy produkt jest brunatnym proszkiem lub łuskami, doskonale rozpuszczalnymi w wodzie.

Uwaga: Cytrynian żelazowoamonowy musisz po przesuszeniu przechowywać tak, aby chronić go od światła.

A oto metody „kontroli jakości" Twoich surowców:

a) Cytrynian żelazowoamonowy $Fe(NH_4)_3(C_6H_5O_6) \cdot 3H_2O$

Do 3–5 cm^3 wodnego rozcieńczonego roztworu tego związku dodaj parę kropli roztworu żelazicyjanku potasu $K_3[Fe(CN)_6]$. Nie powinno wystąpić niebieskie zabarwienie, skoro jednak roztwór zniebieszczeje, świadczy to o częściowej redukcji cytrynianu. W takim przypadku sporządź wodny 10 % roztwór cytrynianu żelazowoamonowego i w celu utlenienia kationów Fe^{2+} do Fe^{3+} dodawaj po kropli, stale mieszając, 5 % roztwór **nadmanganianu potasu $KMnO_4$**. Nadmanganian dodawaj tak długo, aż pobrana próbka roztworu zadana żelazicyjankiem potasu nie daje już niebieskiego zabarwienia. Dopiero taki preparat można stosować do wykonywania mieszanin światłoczułych.

b) Żelazicyjanek potasu $K_3[Fe(CN)_6]$

Związek ten tworzy kryształy czerwone. Również i wodny roztwór tej soli powinien mieć barwę brunatnoczerwoną. Jeżeli jednak mała próbka żelazicyjanku rozpuszczona w wodzie daje roztwór zielonkawoniebieski, świadczy to o częściowym utlenieniu związku. Wówczas kryształy żelazicyjanku potasu, przemyj wodą destylowaną, aby rozpuścić i usunąć zewnętrzną warstewkę utlenionych produktów. Tyle o surowcach. Najwyższy już czas na wykonanie reprodukcji.

Sporządzanie mieszaniny światłoczułej

W przyciemnionym pomieszczeniu lub przy świetle pomarańczowym sporządź oddzielnie dwa roztwory

a) cytrynianu żelazowoamonowego	25 g w 60 cm^3	wody dest.
b) żelazicyjanku potasu	8 g w 60 cm^3	" "

Bezpośrednio przed użyciem oba roztwory zmieszaj w proporcji 1:1. Od tej chwili mieszanina musi być zużyta w przeciągu 1–2 godzin, bo jest nietrwała i nie może być przechowywana. Światłoczułość cytrynianu nie jest zbyt duża, ale możesz ją znacznie podnieść, dodając chlorek żelazowy $FeCl_3$, kwas cytrynowy lub kwas szczawiowy. Niestety, nic się nie dzieje za darmo. Podniesienie światłoczułości wiąże się z obniżeniem trwałości papieru z kilkunastu miesięcy do paru tygodni. Aby temu zaradzić, dodaje się dwuchromianu amonu.

Skoro więc chcesz wykonać papiery do cyjanotypii, odznaczające się jednocześnie dużą światłoczułością (krótkie czasy naświetlania), wtedy sporządź oddzielnie 4 takie roztwory:

a) cytrynian żelazowoamonowy	25 g w 50 cm^3	wody dest.
b) żelazicyjanek potasu	9 g w 40 cm^3	" "
c) dwuchromian amonu	0,5 g w 20 cm^3	" "
d) szczawian amonu	0,3 g w 10 cm^3	" "

Roztwory *a* i *b* miesza się ze sobą, dalej dodaje się roztwór *c* i dopiero po 10 godzinach – roztwór *d*.

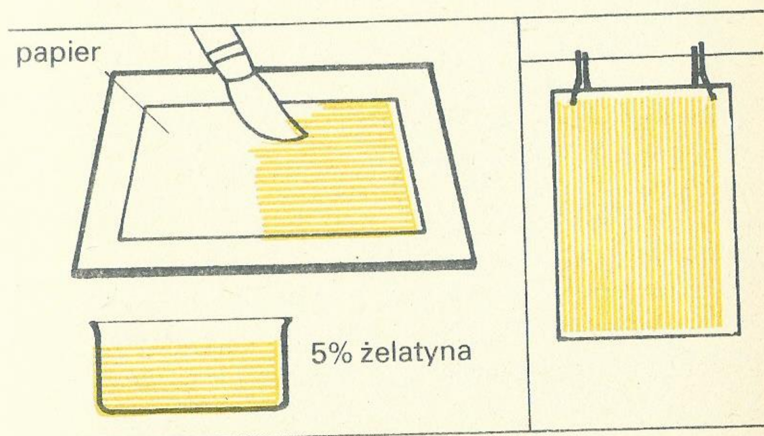
Tak otrzymany końcowy roztwór do uczulania musisz przechowywać w butelce z ciemnego szkła, napełnionej po sam korek.

Przygotowanie i uczulanie papieru

Jeżeli Ci się nie uda dostać dobrze klejonego papieru, który spełniałby wymagania opisanej przed chwilą kontroli, możesz zastosować papier gorszego gatunku, ale należy go odpowiednio spreparować:

Tak jak poprzednio, sporządź na gorąco wodny 5 % roztwór żelatyny spożywczej i roztworem tym, za pomocą szerokiego pędzla powlecz jednostronnie arkusze papieru. Arkusze papieru muszą być do tej operacji dokładnie i gładko napięte np. na desce. Pokryte żelatyną arkusze podsusz na desce. Jeżeli się bardzo spieszysz, to je dosusz zawieszone spinaczami na sznurku.

Światłoczuły roztwór nanosisz na papier szerokim pędzlem. Papier powinien leżeć poziomo napięty np. na desce lub gładkiej płycie pilśniowej. Możesz również roztwór uczulający



wlać do płytkiej kuwety fotograficznej i na powierzchni roztworu położyć arkusz papieru. Papier kładź bardzo ostrożnie, aby się cały nie zanurzył w roztworze. Uczulanie tą metodą trwa 2–3 minut. Uczulony którąkolwiek z metod możliwie od razu dokładnie wysusz. Przypominam, iż i uczulenie i suszenie papieru nie może się odbywać przy świetle słonecznym ani sztucznym białym, lecz tylko pomarańczowym.

Świeżo uczulony papier do cyjanotypii powinien być barwy żółtozielonej. Starannie chroniony od wilgoci i światła, możesz przechowywać 3–4 miesięcy.

Stykowe kopiowanie obrazu

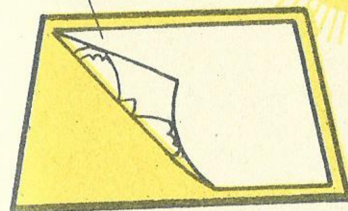
Kopiowanie obrazu musisz wykonać przy pełnym świetle słonecznym albo silnym świetle sztucznym.

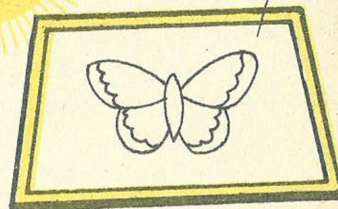
Na papier zwrócony stroną uczuloną ku górze, kładziesz przeznaczony do kopiowania czy też powielania rysunek i przyciskasz go czystą szybą szklaną. Jak już Ci mówiłem, najlepsze wyniki uzyskuje się przy kopiowaniu rysunków czy napisów wykonanych czarnym tuszem lub atramentem na kalce kreślarskiej. Możesz jednak kopiować i rysunki wykonane na mniej przezroczystym podłożu, wtedy czas naświetlania musi być oczywiście o wiele dłuższy.

A teraz dobrze uważaj:

w zależności od sposobu położenia kalki z rysunkiem czy tekstem na uczulonym papierze, otrzymasz kopię o prawidłowym albo odwróconym układzie stron.

Pokazuję Ci to na rysunkach obok. Przypatrz się im uważnie i powiedz swoimi słowami, o co tu chodzi. Słucham.





– *Jeżeli kopiowany oryginał ułożę na papierze w kierunku światła, wtedy po naświetleniu otrzymam kopię o prawidłowym układzie stron. To widać po lewej stronie rysunku. Ale jeżeli powierzchnia rysunku będzie leżała na powierzchni papieru, wtedy po naświetleniu dostanę kopię z odwróconymi stronami. A to widać po prawej stronie rysunku.* Oczywiście. Od siebie dodam w tym miejscu, że takie odwrócenie stronami może być nieraz nawet i pożądane z punktu widzenia artystycznego czy dekoratorskiego. Jasne, że nie można odwrócić stronami rysunków z napisami czy też tekstów, bo trzebaby je potem czytać w lustrze. A może to Cię właśnie bawi?

Jeszcze parę słów o czasie naświetlania. Niestety, dokładnych danych podać Ci nie mogę. Każdy, indywidualnie wykonany papier odznacza się jemu tylko charakterystyczną świat-

łoczułością. Jednocześnie czas naświetlania zależy też od pory roku i pory dnia. Dlatego musisz go dobrać eksperymentalnie. W tym celu wykonaj parę prób na małych skrawkach uczulonego papieru. Z łatwością zauważysz, iż w trakcie naświetlania tło, a więc miejsce na które pada najwięcej światła, zmienia barwę z niebieskawej na szarą, a chronione przed światłem czarne linie rysunku stają się na kopii brudno żółte.
– Rozumiem – mówisz. – Szare zabarwienie tła świadczy o dostatecznym już naświetleniu kopii.

Wywoływanie i utrwalanie obrazu

W przypadku omawianej teraz przez nas techniki negatywowej, po naświetleniu musisz rysunek jedynie utrwalić. Zabieg ten przeprowadzasz przez przemywanie wodą papieru, a jego istota polega na wypłukaniu i usunięciu z papieru nierozłożonych, inaczej – niezredukowanych soli żelazowych.

I tak w rezultacie tło zostało utworzone przez *błękit Turnbulla*, powstały w wyniku reakcji żelazicyjanku potasu z powstałymi przez naświetlanie cytrynianu żelazowoamonowego kationami Fe^{2+}. Natomiast w miejscach zasłoniętych przez czarną kreskę rysunku, cytrynian żelazowoamonowy nie uległ redukcji. Tym samym, zawarte w nienaświetlonym cytrynianie kationy Fe^{3+} nie dały z żelazicyjankiem potasu barwnego związku. Właśnie te resztki nienaświetlonego cytrynianu musisz usunąć w trakcie przemywania papieru wodą.

Prawidłowo naświetlona i utrwalona kopia powinna zawierać wyraźne białe, czyste linie na niebieskim tle.

Może się jednak zdarzyć, że z tego czy innego powodu (oczywiście z powodów obiektywnych, a nie z Twego niedbalstwa), cały rysunek albo jego część jest nieco... nieudana. Oto, linie rysunku, zamiast być białe, są blade, niebieskawe, i – co tu dużo ukrywać – niewiele różnią się od tła. W takim przypadku możesz jeszcze podjąć próby naprawienia zła. Sporządź kąpiel o takim składzie:

kwas szczawiowy	–	3 g
ałun chromowy	–	3 g
H_2O dest.	–	100 cm^3

Do roztworu tego zanurz na 1–2 minuty utrwaloną już poprzednio odbitkę, a po tym opłucz ją ponownie w wodzie. Pod wpływem działania takiego roztworu tło stanie się ciemniejsze, a przez to białe linie rysunku będą bardziej widoczne.

Tonowanie – barwienie tła

Intensywność niebieskiego tła odbitki możesz zwiększyć kąpiąc ją już po utrwaleniu w 1 % wodnym roztworze kwasu solnego. Poza tą, istnieje jeszcze parę innych metod tonowania, czyli barwienia tła na rozmaite na przykład ciemniejsze kolory

Tonowanie na fioletowo.

Sporządź 1 % wodny roztwór **siarczanu miedziowego $CuSO_4$**. Do roztworu siarczanu miedziowego dodaj małymi porcjami roztwór węglanu amonu i całość dokładnie wymie-

szaj. W pierwszej chwili zacznie się strącać zielonkawoniebieski osad, który jednak w miarę dodawania węglanu amonu ulegnie rozpuszczeniu. Do tak sporządzonego roztworu tonującego zanurz kopię. Natychmiast tło z niebieskiego stanie się ciemnofioletowe. Zabarwienie to powstaje w wyniku reakcji błękitu Turnbulla ze związkami miedziowymi.
Po tonowaniu kopię musisz dokładnie wypłukać wodą.

Tonowanie na brązowo.

Sporządź dwa roztwory:

a) 10 % wodny roztwór taniny,
b) 2 % „ „ wodorotlenku sodu.

Utrwaloną już kopię kąp przez 5 minut w roztworze *a*, a potem przez 30 sekund w roztworze *b*, na koniec płucz w wodzie. Tło kopii przybiera barwę brązową.

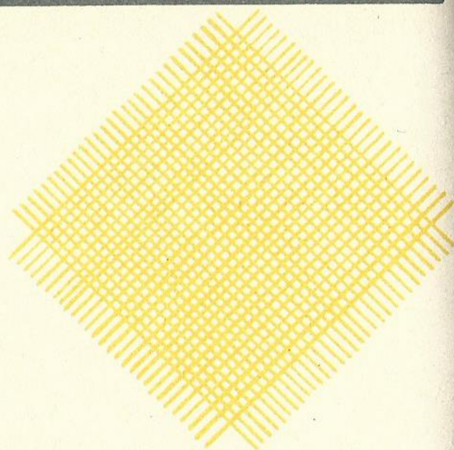
Tonowanie na czarno.

Tym razem musisz sporządzić aż 3 roztwory:

a) 5 % wodny roztwór wodorotlenku sodu
b) 4 % „ „ taniny lub kwasu galusowego
c) 0,5 % „ „ kwasu solnego.

Utrwaloną już kopię zanurz na 2 minuty do roztworu *a*. Niebieskie tło przybierze barwę brunatną.
Następnie kopię opłucz wodą i umieść na 1 minutę w roztworze *b*. Teraz brunatne tło staje się intensywnie czarne. Po opłukaniu wodą, kopię przenieś na 1 minutę do roztworu *c*, po czym opłucz ją w wodzie.

Na zakończenie jeszcze parę słów o trwałości kopii cyjanotypowych. Najmniej trwałe, bo blaknące już po paru miesiącach na świetle, są kopie niebieskie i to zarówno negatywowe, jak i pozytywowe. Za to odbitki tonowane, zwłaszcza brązowe i czarne, wykazują bardzo dobrą światłoodporność i są praktycznie całkowicie trwałe.



OBRAZY NA TKANINACH 5

Nadszedł już czas praktycznego wykorzystania Twoich wiadomości o światłoczułych związkach żelaza, jak też i zdania egzaminu z biegłości eksperymentatorskiej, bo – zgodnie z tytułem – przystąpimy teraz do wykonania pierwszych obrazów na materiałach nietypowych. Będą to tkaniny, a posługiwać się będziemy oczywiście **metodą fotochemiczną.**

Różne wiadomości wstępne

Podobnie jak w przypadku aluminium, tak też i teraz, użyłem zwrotu „obraz", a nie „fotografia".

Powiedzmy sobie jeszcze raz otwarcie i po męsku – to, co

zaraz wytworzysz na dowolnej tkaninie, będzie bezsprzecznie rysunkiem bądź obrazem. Jednak nazwanie tego fotografią byłoby trochę ryzykowne. Trudno tu przecież mówić o jakichś większych walorach artystycznych, skoro nie dysponujesz półtonami. Dlatego lepiej będzie nie nadużywać słowa „fotografia", pod którą każdy prawie rozumie coś więcej niż kreskowe reprodukcje np. geometrycznego wzoru czy jakiegoś rysunku. Jako chemicy pozostańmy raczej przy skromnej nazwie obraz czy rysunek na tkaninie, uzyskany metodą fotochemiczną. Właśnie ta droga, czyli sposób tworzenia się obrazu, jest dla nas najistotniejsza, nie zamierzamy natomiast czynić konkurencji prawdziwym fotografikom. Przejdźmy już więc do konkretów.

Rodzaj tkaniny. Teoretycznie biorąc, obrazy wykonywać możesz na każdej tkaninie. W praktyce – najłatwiej i najprościej pracuje się na tkaninach gładkich bawełnianych, lnianych, jedwabnych. Nie muszą to być wcale tkaniny białe, mogą być już barwione. Obowiązuje oczywiście zasada, iż barwa rysunku musi być ciemniejsza od barwy tła tkaniny.

Obrazy – rysunki. Do utrwalania na tkaninach nadają się przede wszystkim rysunki kontrastowe. Praktycznie biorąc, może to być dobry kontrastowy negatyw albo diapozytyw. Ponieważ kopiowanie na tkaninach odbywa się z zasady stykowo, małego formatu negatywy lub pozytywy wykonać możesz metodą fotograficzną, natomiast większe trzeba niestety wykonać samemu tuszem na kalce.

Jeżeli więc na chusteczce bądź podobnej wielkości kawałku tkaniny chcesz wykonać profil czyjejś twarzy, wówczas posługujesz się fotograficznym negatywem czy diapozyty-



wem formatu 6×9. Skoro jednak pragniesz makatkę, firankę czy narzutę ozdobić rysunkiem laguny z palmami i krokodylem, czy jedenastką naszych piłkarzy – wtedy odpowiedniej wielkości rysunek musisz wykonać tuszem lub czarnym flamastrem na kalce kreślarskiej, albo uzyskać go metodą fotograficzną.

Podam Ci teraz kilka przepisów na wykonywanie rysunków na tkaninach. Przepisy zostały uszeregowane według stopnia trudności ich realizacji, ale i zarazem wierności otrzymywanych reprodukcji. Możesz więc sobie dobrać przepis do Twoich potrzeb, zainteresowań i możliwości.

Metoda cyjanotypowa A

Jest to metoda najprostsza. Warstewka żelazowa odznacza się niską światłoczułością. Powstający obraz zabarwiony jest na niebiesko. Przy odrobinie zachodu barwę tę można jednak zamienić na czarną, fioletową lub brązową. Przystępując do pracy metodą cyjanotypową A sporządzasz osobno dwa roztwory:

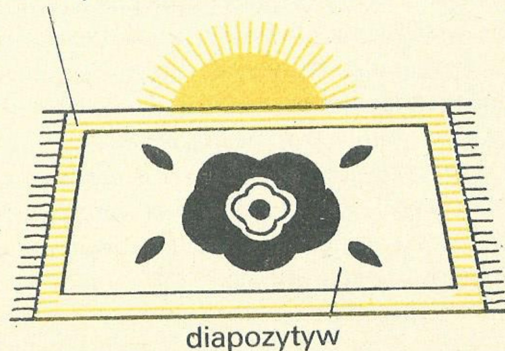
Roztwór 1

W 150 cm^3 wody moczysz i rozpuszczasz 1 g żelatyny, po czym mieszasz go z 150 cm^3 wody, w której rozpuszczone zostało 0,7 g dwuchromianu potasu $K_2Cr_2O_7$. W tak powstałym roztworze moczysz przez 5 minut tkaninę, a jeżeli jest duża, to powlekasz ją roztworem napiętą poziomo za pomocą szerokiego pędzla. Suszenie tkaniny musi się odbywać w ciemności albo przy czerwonym świetle

Roztwór 2

W 100 cm^3 wody rozpuszczasz
13 g cytrynianu żelazowoamonowego,
$Fe(NH_4)_3(C_6H_5O_6)_2 \cdot 3H_2O$
– 13 g żelazicyjanku potasu $K_3[Fe(CN)_6]$.

Wysuszoną już tkaninę uczulasz, ale koniecznie w ciemności, przez 3 minutową kąpiel lub powlekanie pędzlem podanym



właśnie roztworem. Tak przygotowana tkanina po wysuszeniu jest już gotowa do kopiowania na niej obrazu.

Kopiowanie diapozytywu prowadzisz metodą stykową w pełnym świetle słonecznym, lub pod mocną żarówką. W tym miejscu przypominam, że jeżeli nałożysz diapozytyw stroną z rysunkiem skierowaną ku tkaninie, to otrzymasz obraz odwrócony stronami. (Chcąc więc otrzymać obraz nie odwrócony stronami, trzeba diapozytyw położyć na tkaninie stroną z rysunkiem skierowaną ku słońcu.) Po przykryciu czystym kawałkiem szyby naświetlasz poprzez diapozytyw tkaninę tak długo, aż miejsca odpowiadającego cieniom diapozytywu przybiorą barwę szarą.

Teraz obraz trzeba wywołać. Dokonujesz tego płucząc tkaninę w wodzie. Już w parę sekund po zanurzeniu tkaniny w wodzie, pojawi się intensywny niebieski rysunek. Płukanie-wywoływanie trwa 5 minut, po czym tkaninę suszysz. Jeżeli obraz czy rysunek wypadnie zbyt ciemny, to możesz go łatwo rozjaśnić kąpiąc tkaninę przez 1–2 minut w 2 % wodnym roztworze szczawianu potasu.

Pomimo najszczerszych i najlepszych chęci zdarzyć się może jakieś niepowodzenie, słowem rysunek uda się niecałkowicie. W takim przypadku tkaninę da się łatwo uratować przez zmycie z niej nieudanego obrazu. Zmywanie obrazu wykonujesz kąpiąc kilkakrotnie tkaninę na zmianę w 1 % wodnym roztworze amoniaku, a następnie w 1 % wodnym roztworze kwasu solnego, HCl. Po całkowitym zmyciu obrazu tkaninę płuczesz dokładnie w wodzie, suszysz, po czym możesz ją ponownie spreparować i uczulić.

Metoda cyjanotypowa B

Jest ona nieco trudniejsza od właśnie opisanej, głównie z uwagi na większą ilość stosowanych odczynników, ale za to wytwarzany obraz jest o wiele wierniejszy, jak też i światłoczułość warstewki soli żelazowych o wiele wyższa.

Tkaninę przeznaczoną do zdobienia metodą cyjanotypową B moczysz w 1 % wodnym roztworze żelatyny, po czym suszysz.

Osobno sporządzasz następujące roztwory:

a) kwas cytrynowy lub winowy	25 g w 100 cm^3 wody;
b) chlorek żelazowy $FeCl_3 \cdot 6H_2O$	20 g w 100 cm^3 wody;
c) żelazicyjanek potasu $K_3Fe(CN)_6$	25 g w 100 cm^3 wody;
d) amoniak 20 %	45 cm^3 wody.

Przed przystąpieniem do uczulania tkaniny roztwory *a* i *b* mieszasz ze sobą, po czym dodajesz ok. 25 ml roztworu *c* i całą objętość roztworu *d*. Dopiero po dokładnym wymieszaniu całości dodajesz resztę roztworu *c*.

Przy czerwonym świetle szerokim pędzlem nakładasz mieszaninę na suchą już tkaninę poziomo leżącą na płycie szklanej. Tak uczuloną tkaninę trzeba oczywiście suszyć przy czerwonym świetle lub w ciemności. Kopiowanie na tkaninie diapozytywu prowadzisz stykowo w świetle słonecznym poprzez szybę.

Wywoływanie obrazu, tak jak i w metodzie poprzedniej, odbywa się poprzez kąpiel i płukanie w czystej wodzie.

Tonowanie

Powiedzmy sobie szczerze, że niebieska barwa obrazu nie każdemu odpowiada. Dlatego warto poznać metody tonowania, czyli podbarwiania tła na różne kolory.

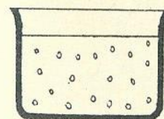
Barwa czarna

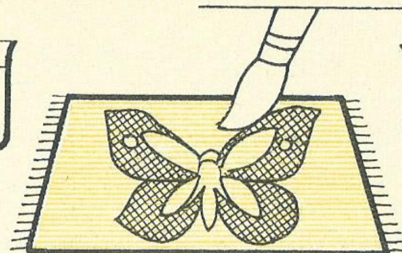
Tkaninę z wytworzonym już na niej obrazem powlekasz za pomocą szerokiego pędzla wodnym 3 % roztworem **wodorotlenku sodu NaOH**, lub 5 % **węglanu sodu Na_2CO_3**. Pod wpływem działania tych odczynników niebieskie tło rysunku staje się żółtobrunatne. Skoro uzyskasz już tę barwę, tkaninę płuczesz w wodzie, po czym powlekasz ją roztworem zawierającym w 150 cm^3 wody – 4 g pirogalolu, lub kwasu galusowego lub zwykłej taniny. Każdy z wymienionych związków reagując ze związkami żelazowymi daje nierozpuszczalne w wodzie pigmenty odznaczające się głęboką czarną barwą. Jeszcze tylko wypłukanie tkaniny w wodzie i już nasz obraz jest gotowy.

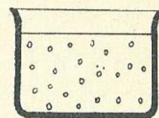
Barwa fioletowa

Jeżeli odpowiada Ci ta właśnie barwa, to niebieski obraz na tkaninie zwilż zalkalizowanym roztworem siarczanu miedziowego. Aby roztwór taki otrzymać, w 100 cm^3 rozpuść 2 g siarczanu miedziowego $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Następnie dodawaj małymi porcjami, stale mieszając, 3–5 % wodny roztwór **węglanu amonu $(NH_4)_2CO_3$** tak długo, aż rozpuści tworzący się początkowo osad. Pod wpływem pierwszych kropli

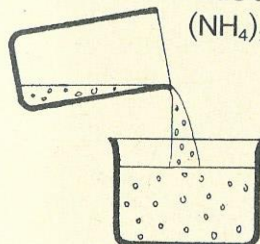
tonowanie tła na kolor czarny

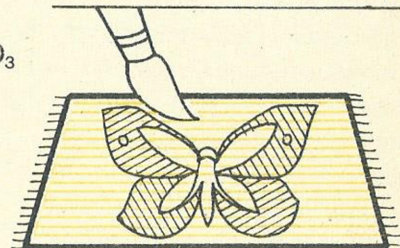




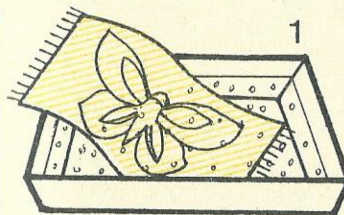


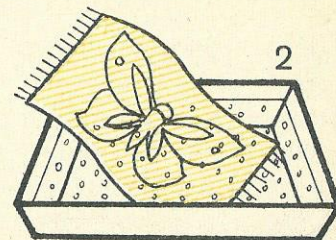
fioletowy





brązowy





węglanu amonu strąca się osad **zasadowego węglanu miedziowego $Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3$**. Osad ten w nadmiarze węglanu amonu ulega rozpuszczaniu. Pod wpływem tak otrzymanego roztworu niebieski obraz na tkaninie staje się ciemnofioletowy.

– Nie zapomnij oczywiście o dokładnym spłukaniu tkaniny wodą.

Barwa brązowa

Aby obrazowi nadać barwę brązową, tkaninę kąpiesz przez 5 minut w wodnym 10 % roztworze taniny. Następnie bez płukania tkaninę przenosisz do wodnego 2 % roztworu wodorotlenku sodu, NaOH. Dopiero w tym roztworze niebieski obraz staje się brązowy. Gdy uzyskasz już tę barwę, tkaninę trzeba dokładnie wypłukać w ciepłej wodzie.

Parę słów o samym mechanizmie reakcji

Na zakończenie warto jeszcze przypomnieć, iż w obu poznanych metodach cyjanotypii, oczywiście cyjanotypii negatywowej, różniących się tylko nieznacznie fotoczułością preparatów, właściwy obraz powstawał w wyniku reakcji soli żelazowych Fe^{3+} ze światłem. Mianowicie pod wpływem promieni świetlnych otrzymywałeś jasny rysunek na ciemnym tle. Były to linie białe na tle niebieskim bądź sepiowym. Liniom białym na odbitce odpowiadały czarne miejsca rysunku. Właśnie w tych miejscach chronionych przed światłem ciemnym kolorem diapozytywu, nie następował rozkład związ-

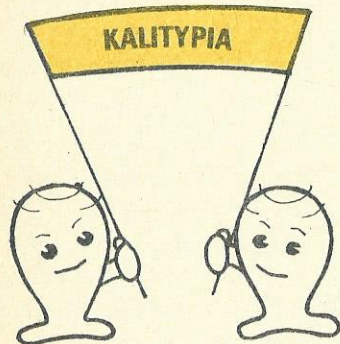
ków żelazowych. W rezultacie tło zostało utworzone przez błękit Turnbulla, powstały w wyniku reakcji żelazicyjanku potasu z powstałymi przez naświetlanie cytrynianu żelazowoamonowego kationami Fe^{2+}. Natomiast w miejscach zasłoniętych przez czarną kreskę rysunku, cytrynian żelazowoamonowy nie uległ redukcji. Tym samym zawarte w nienaświetlonym cytrynianie kationy Fe^{3+} nie dały z żelazicyjankiem potasu barwnego związku. Właśnie te resztki nienaświetlonego cytrynianu musiałeś usunąć w trakcie wywoływania, przez przemywanie tkaniny wodą. Przypomnienie istoty procesów cyjanotypii negatywowej było tu konieczne, bo zaraz poznasz inną, doskonalszą technikę wytwarzania obrazów na tkaninie, w której, w tej nowej metodzie cyjanotypii, mechanizm reakcji będzie już znacznie bardziej skomplikowany.

Kalitypia, czyli współpraca żelaza ze srebrem

Metoda, którą chcę Ci teraz przedstawić, a za pomocą której można uzyskiwać wysokiej już jakości obrazy na tkaninach, zwana kalitypią, wykorzystuje światłoczułość soli żelazowych, a pośrednio i soli srebra. Będziesz tu miał do czynienia niejako z symbiozą, a następnie katalitycznym działaniem jednych związków na drugie.

W kalitypii ostateczny obraz utworzony jest z koloidalnego srebra metalicznego. Powstaje ono w wyniku redukcji soli srebra, który to proces inicjowany i katalizowany jest przez sole żelazawe, tworzące się z soli żelazowych.

W metodzie którą teraz poznajesz, powstający obraz barwy brunatnej utworzony będzie z cząstek srebra koloidalnego.



w porównaniu z obiema znanymi Ci metodami cyjanotypii A i B, obecna odznacza się znacznie wyższą światłoczułością, dzięki czemu naświetlanie trwa krótko i może być prowadzone światłem sztucznym. Tym samym możesz już zastosować rzutnik, co ogromnie upraszcza i ułatwia pracę.

Uczulenie tkaniny. W celu nadania tkaninie światłoczułości sporządzisz oddzielnie 2 roztwory:

1. W 100 cm³ wody moczysz aż do całkowitego rozpuszczenia
1,5 g żelatyny. Następnie odważasz i wsypujesz
10 g kwasu cytrynowego $C_6H_8O_7$ i
25 g cytrynianu żelazowoamonowego $Fe(NH_4)_3(C_6H_5O_6)_2 \cdot 3H_2O$
Całość dokładnie mieszasz.

2. W 100 cm³ koniecznie destylowanej wody rozpuszczasz 10 g azotanu srebra $AgNO_3$.

Tu uwaga, mój drogi – Oba roztwory *1* i *2* są nietrwałe, nie możesz więc sporządzać ich na zapas.

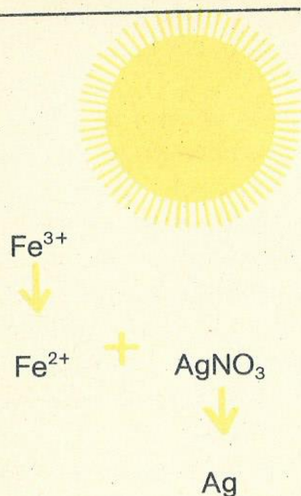
Bezpośrednio przed przystąpieniem do pracy, świeżo sporządzone roztwory 1 i 2 mieszasz w stosunku objętościowym

1:1, wstrząsasz i od razu przystępujesz do kąpania tkaniny. W przypadku dużych formatów, mieszaninę nakładaj na tkaninę szerokim pędzlem. Osobiście radzę Ci oprócz tkaniny zasadniczej, preparatem światłoczułym nasycić parę skrawków tkaniny. Posłużą Ci one do eksperymentalnego ustalenia optymalnego czasu naświetlania.

Kopiowanie. Po dokładnym wysuszeniu tkaniny w ciemności lub przy świetle czerwonym, możesz już przystąpić do kopiowania diapozytywu.

Jak już wspomniałem, preparat żelazowosrebrowy odznacza się nieco większą światłoczułością, możesz więc oprócz zwykłego kopiowania stykowego zastosować i rzutnik. Nie zapomnij jednak, iż nie jest to fabryczny papier bromowy i dlatego naświetlanie poprzez rzutnik trwać musi długo, powiedzmy 10–15 minut. Zresztą odpowiedni czas naświetlania dla danego konkretnego diapozytywu musisz ustalić eksperymentalnie. W tym celu posłużą Ci właśnie owe skrawki tkaniny. Zasada jest taka, że naświetlanie musi wywołać wystąpienie szczegółów rysunku. Uprzedzam jednak, iż w trakcie dalszej obróbki obraz będzie się stopniowo wzmacniał. Stąd wniosek, iż obraz powinien być raczej lekko niedoświetlony niż prześwietlony.

Wywoływanie i utrwalanie. Wywoływanie obrazu prowadzisz w czystej wodzie. A więc naświetloną tkaninę, możliwie rozłożoną, umieszczasz w dużym naczyniu z wodą. Wywoływanie trwa około 10 minut, przy czym woda musi być co najmniej 2 razy zmieniana. W czasie wywoływania zachodzą dwa podstawowe procesy:



pierwszy – to wypłukiwanie nierozłożonych przez światło związków żelaza trójwartościowego;

drugi – w miejscach naświetlonych, gdzie pod wpływem światła zaszła reakcja fotoredukcji Fe^{3+} przez jony cytrynianowe, utworzone kationy żelaza dwuwartościowego Fe^{2+} redukują sole srebra do srebra metalicznego. Właśnie to srebro metaliczne w postaci cząstek koloidalnych tworzy obraz na tkaninie.

Po wywołaniu obraz **musisz koniecznie utrwalić.** Chodzi mianowicie o usunięcie z miejsc nienaświetlonych resztek soli srebra, które ulegając rozkładowi, w miarę upływu czasu zepsułyby obraz.

Utrwalanie prowadzisz w obojętnym roztworze tiosiarczanu sodu $Na_2S_2O_3$. W 500 cm^3 wody rozpuść 25 g tiosiarczanu sodu. Utrwalanie trwa 10 minut, po czym tkaninę musisz bardzo dokładnie wypłukać w wodzie. Jeśli przy zastosowanym czasie naświetlania obraz na tkaninie okaże się zbyt ciemny, to możesz go nieco rozjaśnić, kąpiąc w 30 % wodnym roztworze tiosiarczanu sodu $Na_2S_2O_3$.

Kalitypia w pełnej krasie

Tak nazwałem roboczo technikę, która umożliwia już pełne i wierne oddanie nie tylko kresek, ale i półtonów na tkaninie. Mało tego, tak otrzymany obraz jest bardzo trwały, to jest tkanina nim ozdobiona znosi doskonale pranie, nie blaknie na słońcu, a obraz może być uzyskiwany niemal w dowolnym kolorze. No, ale jak wiesz, na świecie niczego nie ma za darmo. Tak wielkie zalety i wierność obrazu muszą być okupione dosyć długim procesem fotochemicznym i farbiarskim. Tak, tak. To nie żadna omyłka. Ostatnią fazą uzyskiwania obrazu na tkaninie będzie jej zwykłe farbowanie.

No, ale nie uprzedzajmy faktów. Mechanizm powstawania obrazu w metodzie kalitypowej rozszerzonej jest następujący. Pod wpływem energii świetlnej związki żelazowe ulegają redukcji do żelazawych. Dalej jony Fe^{2+} powodują znaną Ci już redukcję soli srebra do srebra metalicznego. Następnie działaniem żelazicyjanku ołowiowego metaliczne srebro przeprowadzane jest w żelazocyjanek srebra, a pod wpływem chlorku miedziowego powstaje żelazocyjanek miedziowy. Wreszcie związek ten pod działaniem siarczynu sodowego przechodzi w żelazocyjanek miedziawy.

Żelazocyjanek miedziawy stanowi „lep", do którego przylegają i z którymi wiążą się w sposób trwały cząstki odpowiedniego barwnika. W ostatecznym więc rezultacie obraz na tkaninie utworzony jest z cząstek barwnika związanego trwale z włóknem poprzez żelazocyjanek miedziawy. Ponieważ boję się trochę, żebyś nie pogubił się w tym skomplikowanym mechanizmie, przygotowałem dla Ciebie poniżej schemat przemian zachodzących w procesie kalitypii.

No, a teraz już czas zabrać się do roboty.

Podaję najpierw opis kolejnych czynności:

1. Uczulanie. Do uczulenia tkaniny na światło sporządź następujący roztwór:

cytrynian żelazowoamonowy (zielony)	100 g
kwas cytrynowy lub winowy	100 g
azotan srebra	50 g
woda destylowana	do 1000 cm^3

Każdy z podanych składników rozpuść oddzielnie w destylowanej wodzie, roztwory zmieszaj i dopełnij do 1000 cm^3.

Tak sporządzona kąpiel musi się odstać co najmniej przez 6 godzin. Samo uczulanie tkaniny prowadzisz przez jej 5 minutowe kąpanie przy świetle czerwonym. Oczywiście suszyć trzeba w ciemności lub przy świetle czerwonym.

2. Naświetlanie – światłem słonecznym lub silną żarówką. Czas naświetlania dobiera się eksperymentalnie.

3. Wywoływanie – 3–5 minutowa kąpiel w bieżącej wodzie.

4. Kąpiel chlorkowa – 5 minutowa kąpiel tkaniny w 10 % wodnym roztworze NaCl lub 2 % roztworze HCl.

5. Płukanie – 2–3-minutowe płukanie w bieżącej wodzie.

6. Działanie żelazicyjankiem – 5-minutowa kąpiel w 3 % wodnym roztworze żelazicyjanku ołowiawego $Pb_3[Fe(CN)_6]_2$.

7. Płukanie – jak p. 5.

8. Działanie $CuCl_2$ – 5-minutowa kąpiel w 6 % wodnym roztworze chlorku miedziowego $CuCl_2$.

9. Płukanie – jak p. 5

10. Utrwalanie – 10 minutowa kąpiel w 10 % wodnym roztworze tiosiarczanu sodu $Na_2S_2O_3$.

11. Płukanie – jak p. 5

12. Redukcja jonów miedziowych do miedziawych – tkaninę kąpiesz w roztworze o składzie:

siarczyn sodu Na_2SO_3	30 g
węglan sodu Na_2CO_3	5 g
hydrochinon	0,1 g (3–4 kryształki)
woda	do 100 cm^3

Kąpiel trwa tak długo, aż obraz ulegnie niemal całkowitemu odbarwieniu.

13. Płukanie – jak p. 5

14. Barwienie. Jest to już operacja finalna, stosunkowo prosta ale też i decydująca o wszystkim.

Na włóknach tkaniny masz w tej chwili niewidoczny gołym okiem obraz utworzony przez cząstki żelazicyjanku miedziawego. Cząstki tego związku, związane doskonale z powierzchnią włókien, stanowią tzw. zaprawę, a więc czynnik wiążący cząstki barwnika. Z chwilą zanurzenia tkaniny do roztworu odpowiedniego barwnika zaprawowego jego cząstki osiadają i wiążą się jedynie z cząstkami zaprawy. Natomiast nie wiążą się z czystymi włóknami. Do barwienia czyli tworzenia obrazu stosuje się 0,5 % wodne roztwory barwników, które wymieniam w tabelce.

Na każdy litr kąpieli barwiącej dodajesz 2–3 cm^3 10 % kwasu octowego. Temperatura kąpieli wynosi 70–80°C, a czas barwienia 10–15 minut.

Nazwa barwnika	Uzyskiwany kolor obrazu
chryzoidyna	brązowy
zieleń metylowa	żółtobrązowa
fuksyna	czerwony
fiolet metylowy	fioletowy
eozyna	czerwony
erytrozyna	czerwony
błękit metylenowy	niebieski
zieleń metylenowa	niebieskozielony
żółcień akrydynowa	pomarańczowy

Większość z wymienionych barwników to indykatory (wskaźniki) i nabyć je można w sklepach z odczynnikami chemicznymi.

15. Płukanie – Po skończonym barwieniu tkaninę płuczesz w wodzie, następnie w gorącym 5 % wodnym roztworze mydła i jeszcze raz na koniec w wodzie bieżącej. Suszenie rozumie się samo przez się.

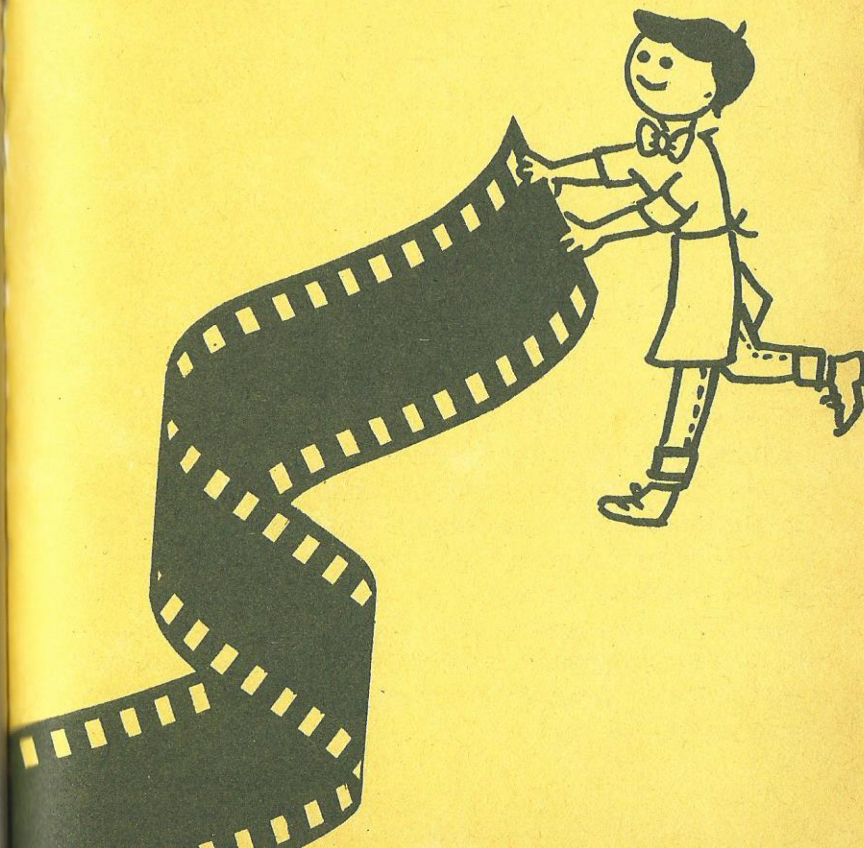
* * *

Swoją drogą bardzo jestem ciekaw, do której z kolejno opisanych metod doszedłeś. A może w pocie czoła dobijasz już do mety, pokonując po drodze wszystkie przeszkody jakie przed Tobą postawiła kalitypia? Wierz mi, oglądałem tą metodą wykonywane rysunki i obrazy na tkaninach. Były naprawdę ładne, estetyczne.

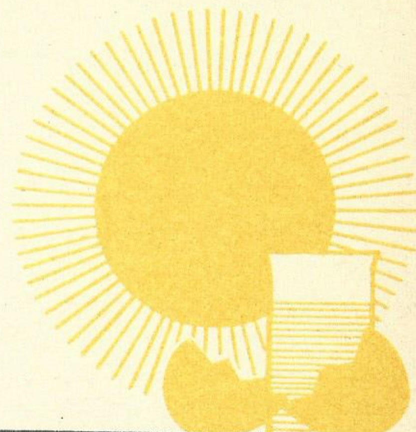
– Pytasz, *kto je wykonywał?*

– Twoi starsi koledzy nadesłali na konkurs zorganizowany przez redakcję *Młodego Technika* dziesiątki takich prac. Myślę, że Twoje nie będą gorsze.

KOLOIDY TRACĄ ROZPUSZCZALNOŚĆ 3



W tej części książki zajmiemy się światłoczułymi związkami chromu. O ile fotochemiczne reakcje żelaza, a więc procesy cyjanotypii i kalitypii, po wynalezieniu kserografii nie odgrywają już dziś poważniejszej roli w technice reprodukcyjnej, o tyle światłoczułe związki chromu zajmują nadal trwałą pozycję w wielu dziedzinach techniki. Dla przykładu właśnie związki chromu są podstawowym składnikiem wszelkich emulsji światłoczułych stosowanych np. przy druku offsetowym gazet, w poligrafii do sporządzania klisz, dalej służą do wykonywania rysunków na metalach, drewnie, szkle, porcelanie.



SOLE CHROMU A KOLOIDY ORGANICZNE 1

Pierwsze doświadczenia

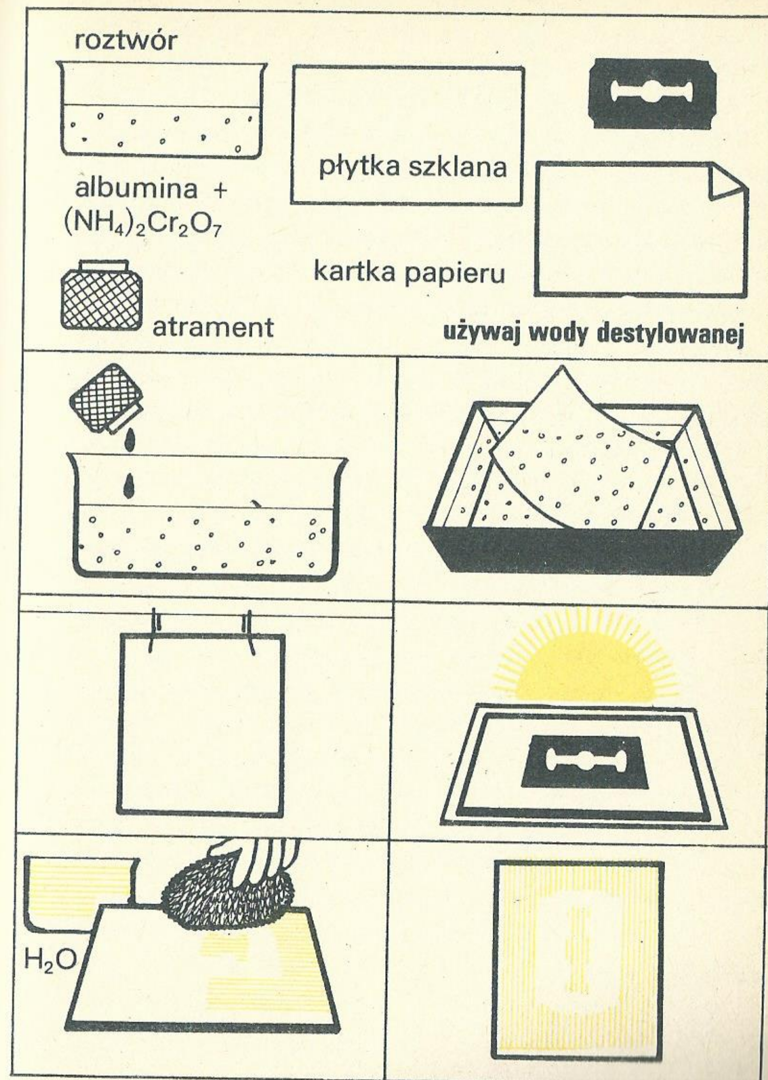
Już zaraz, za chwilę, poznasz skutki, jakie wywołuje światło padające na emulsję stanowiącą mieszaninę koloidów organicznych i związków chromu. A więc do dzieła. Na początek naszym koloidem będzie **albumina,** główny składnik białka jaja kurzego. Z jednego białka jaja kurzego ubij pianę, przełóż ją do szklanki i odstaw w chłodne miejsce na 4–5 godzin. W tym miejscu przypomnę Ci, że ręczne ubijanie piany jest czynnością pracochłonną i mocno już staroświecką. Na szczęście możemy ją zmechanizować, biorąc do pomocy znajdujący się

niemal w każdym domu *robot kuchenny* bądź też *mikser*. Ponieważ krzywisz się z niesmakiem na słowo „kuchenny", chcę tu podkreślić, że wprawne posługiwanie się zmechanizowanym sprzętem kuchennym nie tylko nie obniża, ale nawet podnosi autorytet chemika. Z jednej strony są to przecież urządzenia techniczne, z drugiej zaś wielu i wybitnych i przeciętnych chemików znało się i zna doskonale na kuchni i potrafi świetnie gotować.

A teraz, gdy piana stoi już spokojnie w chłodnym miejscu, w 20 cm^3 wody rozpuść 1 g **dwuchromianu amonu** **$(NH_4)_2Cr_7O_7$**. Po paru godzinach piana „klapnie", a na dnie szklanki zbierze się prawie bezbarwny płyn. Stanowi go potrzebny nam właśnie wodny roztwór białka albuminy. Roztwór albuminy rozcieńcz 1:1 wodą destylowaną, weź 10 cm^3 tak przygotowanego roztworu, zmieszaj go z 10 cm^3 roztworu dwuchromianu amonu $(NH_4)_2Cr_2O_7$, po czym całość zabarw na niebiesko np. atramentem czy alkoholowym roztworem tuszu z długopisu.

Kartkę grubego papieru lub cienkiego kartonu umieść w kuwecie fotograficznej i oblej sporządzoną mieszaniną. Suszenie musisz już wykonać w ciemności.

Na suchą kartkę papieru lub kartonik, którego powierzchnia pod wpływem emulsji stała się niebieskawa, połóż np. żyletkę lub dowolny rysunek wykonany czarnym tuszem na kalce. Całość przyciśnij kawałkiem czystej płyty szklanej i wystaw na 30–40 minut na działanie światła słonecznego. Następnie kartkę umieść w kuwecie napełnionej czystą wodą i po 5–8 minutach jej działania naświetloną poprzednio powierzchnię pocieraj, ale bardzo delikatnie, miękkim mokrym tamponem waty. I oto następuje punkt kulminacyjny. – Pod wpływem



działania wody i pocierania tamponem, na niebieskawej czystej dotychczas powierzchni kartki pojawia się biały obraz żyletki, albo kopiowanego rysunku.

Pierwsze doświadczenie z solami chromu, nie ukrywam że łatwe, wyszło Ci znakomicie. Inna rzecz, że na dobrą sprawę, to nie bardzo rozumiesz, o co w nim chodziło. Przypomnę Ci więc, że sporządzona emulsja miała barwę niebieską, wywoływanie było dziecinnie łatwe, polegało na moczeniu kartki w wodzie, a następnie na pocieraniu jej powierzchni tamponem z waty. I właśnie wtedy, podczas wywoływania na niebieskawym tle ukazał się biały obraz. Łatwo się domyśleć, że obraz tworzyła odsłonięta biała powierzchnia kartki papieru.

Dlaczego jednak kartka w tym miejscu się odsłoniła?

Pod wpływem działania światła zapoczątkowana zostaje reakcja fotochemiczna. Sole chromu zaczynają reagować z organicznym koloidem. Wynikiem takiego działania, zwanego działaniem garbującym, w koloidzie organicznym a więc np. żelatynie, albuminie, kleju zwierzęcym, są zachodzące nieodwracalne już przemiany fizykochemiczne. Jedną z takich przemian (a jest ich, jak niedługo się przekonasz wiele) jest utrata przez koloid rozpuszczalności.

Teraz więc wszystko staje się jasne. Miejsca Twojej emulsji poddane działaniu światła zatraciły rozpuszczalność w wodzie, a miejsca chronione, konkretnie pokryte żyletką albo czarnym tuszem rysunku, zachowały rozpuszczalność w wodzie. Nic więc dziwnego, że w trakcie wywoływania po prostu zmyłeś zabarwioną na niebiesko emulsję z miejsc nienaświetlonych.

Koloidy i ich garbowanie

A teraz proponuję Ci praktyczne zpoznanie się z metodami i skutkami garbowania koloidów organicznych.

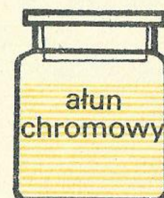
Twoim królikiem doświadczalnym może być zwykły papier fotograficzny. Jak wiesz, zawiera on światłoczułą warstewkę, w skład której wchodzi koloid organiczny – żelatyna. Do temperatury 20° jest ona w wodzie nierozpuszczalna, można więc swobodnie papiery takie obrabiać w wodnych roztworach.

Zagrzej w zlewce wodę do temperatury 30–35°C i umieść w niej mały skrawek papieru fotograficznego. Już po paru minutach z łatwością zauważysz tworzenie się dużych pęcherzy albo wręcz spływanie emulsji z podłoża. W dwu oddzielnych naczyniach sporządź roztwory o składzie:

a) 100 cm^3 wody + 5 g **ałunu chromowego** $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, lub **siarczanu chromowego** $Cr_2(SO_4)_3$.

b) 100 cm^3 wody + 3 cm^3 30 % formaldehydu czyli formaliny (sprzedawana jest w drogeriach i sklepach chemicznych).

Do każdego z tych roztworów zanurz na 15 minut po jed-





nym pasku papieru fotograficznego. Po wyjęciu paski te dokładnie opłucz pod bieżącą wodą, po czym, tak jak i poprzednio, umieść w zlewce z wodą ogrzaną nawet do 40°C. Tym razem paski mogą godzinami przebywać w ciepłej wodzie i nie zaobserwujesz objawów rozpuszczania się i spływania emulsji. Jednym słowem kąpiel w związkach chromu, czy też w roztworach formaliny, uodporniła żelatynę na działanie ciepłej wody. Określamy to jako jej zgarbowanie. Ze zjawiska tego korzysta się szeroko w technice fotograficznej, gdy zachodzi konieczność obrabiania materiałów fotograficznych (niezależnie czy negatywowych, czy pozytywowych) w wodnych roztworach o temperaturze przekraczającej 20°C, co ma miejsce np. w tropiku.

W jaki sposób garbują związki chromu?

W przypadku garbowania żelatyny na papierach fotograficznych używaliśmy roztworów ałunu chromowego lub siarczanu chromowego.

Przypatrz się uważnie wzorom tych związków:

ałun chromowy	$KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
siarczan chromowy	$Cr_2(SO_4)_3$

Jakie widzisz podobieństwo między tymi związkami?

– W obu przypadkach mamy do czynienia ze związkami zawierającymi kationy chromu trójdodatniego (inaczej trójwartościowego) – Cr^{3+} – stwierdzasz. I mówisz dalej:

– W takim razie w sprzeczności z tym faktem stoi użycie przez nas w poprzednim doświadczeniu do sporządzania światłoczułej emulsji białkowej dwuchromianu amonu $(NH_4)_2Cr_2O_7$. Przecież od razu widać, że w soli tej mamy do czynienia z chromem sześciododatnim, a nie trójdodatnim. Czy więc i związki zawierające chrom sześciododatni też odznaczają się właściwościami garbującymi?

Bardzo łatwo możesz się przekonać, że tak nie jest. Ot, po prostu wystarczy pasek papieru fotograficznego wykąpać w roztworze dwuchromianu amonu, a następnie umieścić go w ciepłej wodzie. Bardzo szybko emulsja zacznie spływać, czyli garbowanie żelatyny nie miało tam miejsca.

– *A może* – kombinujesz dalej – *przyczyna tej dziwnej sprzeczności tkwi w różnych typach koloidów? Przecież kationami Cr^{3+} działaliśmy na żelatynę, zaś chromem sześciododatnim na białko albuminę?*

Nie. Garbujące działanie kationów Cr^{3+} jest niemal takie samo w stosunku do wielu różnych koloidów, takich jak żelatyna, kleje zwierzęce i rybie, albumina, kazeina, a nawet polialkohol winylowy. Natomiast chrom sześciowartościowy w stosunku do tych koloidów właściwości garbujących nie wykazuje.

Sedno zagadki tkwi w światłoczułych właściwościach mieszaniny koloidów i związków zawierających chrom sześciowartościowy. Do związków czułych na działanie światła widzialnego należą przede wszystkim dwuchromiany, a więc:

dwuchromian amonu	$(NH_4)_2Cr_2O_7$
dwuchromian potasu	$K_2Cr_2O_7$
dwuchromian sodu	$Na_2Cr_2O_7$

Sole te, gdy znajdują się w roztworach, koloidów organicznych nie garbują. Natomiast te same sole w stanie suchym zmieszane z koloidami (o czym musisz koniecznie pamiętać), pod

wpływem światła ulegają rozkładowi. Z dwuchromianów powstają sole chromawe zawierające kationy Cr^{3+} i one to właśnie, działają silnie garbująco na koloidy organiczne.

O tym, że pod wpływem światła w mieszaninie z koloidami zachodzi rozkład dwuchromianów, a zarazem redukcja chromu sześciowartościowego do trójwartościowego, możesz się łatwo przekonać. Na podstawie reakcji charakterystycznych możesz wykryć pojawienie się kationów Cr^{3+}. Reakcje takie zostały szczegółowo opisane w książeczce *Pierwiastki w moim laboratorium*. Co ważniejsze, stopień zgarbowania koloidu jest proporcjonalny do czasu naświetlania, czyli właśnie dzięki tej zależności możesz uzyskiwać tzw. **półtony.**

Garbujące działanie jonów Cr^{3+} na koloidy organiczne polegać może na:

- zmniejszeniu, bądź wręcz zaniku ich rozpuszczalności;
- zmianie zdolności przyjmowania farb;
- zmianie nasiąkliwości.

W przypadku pierwszym miejsca naświetlone tracą rozpuszczalność, a tym samym podczas wywoływania woda wymywa koloidy z miejsc niezgarbowanych czyli nienaświetlonych. Utrata rozpuszczalności przez koloidy organiczne, czyli krótko mówiąc garbowanie, polega na tym, że związki zawierające kationy Cr^{3+} wnikają pomiędzy cząsteczki koloidu i łączą je w ogromne zespoły. Tak powstający zespół koloidu jest już w wodzie nierozpuszczalny.

W przypadku drugim tłuste farby zostają zatrzymywane jedynie przez miejsca, w których koloid uległ zgarbowaniu, przy czym stopień zgarbowania (a więc i naświetlenia) jest proporcjonalny do ilości farby zatrzymanej.

I wreszcie przemiana trzecia, to zmiana nasiąkliwości koloidu organicznego, a tym samym i zmiana jego zdolności zatrzymywania ziarenek suchej farby. Ziarenka suchej, sproszkowanej farby zatrzymywane są tym silniej, im mniej został zgarbowany dany koloid organiczny. Inaczej mówiąc, miejsca silnie naświetlone, a więc też i silnie zgarbowane, tracą nasiąkliwość, przez co w ogóle nie mogą zatrzymywać na swej powierzchni ziarenek farby.



W przyszłości postaramy się doświadczalnie poznać każdy z tych przypadków i praktycznie wykorzystać jego właściwości.

Skład światłoczułych emulsji chromianowych

Interesujące nas światłoczułe emulsje zawierać muszą dwa podstawowe składniki – odpowiedni koloid organiczny i światłoczuły związek chromu. Poza tym wprowadzane są różne substancje pomocnicze.

Spośród licznej grupy koloidów w praktyce stosuje się trzy rodzaje:

1) naturalne koloidy organiczne;
2) koloidy żywiczne;
3) syntetyczne koloidy organiczne.

	$(NH_4)_2Cr_2O_7$
albumina	
żelatyna	
polialkohol winylowy	

Z naturalnych koloidów organicznych używamy białko jaj kurzych, białko w proszku (czystą albuminę), żelatynę, klej kostny, klej skórny, klej rybi i kazeinę. Z koloidów żywicznych stosuje się zmydlony szelak. Natomiast z syntetycznych koloidów organicznych używa się przeważnie polialkohol winylowy.

Z kolei związkiem światłoczułym bywa któryś z dwuchromianów, a więc dwuchromian amonu, sodu lub potasu. W praktyce stosujemy przeważnie **dwuchromian amonu** $(NH_4)_2Cr_2O_7$, ponieważ garbuje on najsilniej, najbardziej twardo i łatwo rozkłada się pod wpływem działania światła. Dwuchromian amonu łatwiej rozpuszcza się w wodzie, np. w 100 cm^3 wody o temp. 30°C rozpuszcza się tylko 15 g dwuchromianu potasu, a dwuchromianu amonu – 32 g. Ponadto ogromną zaletą dwuchromianu amonu jest to, że nawet przy dużym stężeniu nie krystalizuje on w emulsji. A musisz

wiedzieć, że krystalizacja związków chromu w emulsji (co dzieje się często w przypadku dwuchromianu potasu) psuje je od razu. Roztwory dwuchromianów mają w koloidalnych roztworach małą zdolność dyfuzji, czyli mieszają się powoli. Dlatego to, po sporządzeniu emulsji chromianowej, musisz postawić ją w spokoju na kilka godzin, aby w wyniku dyfuzji nastąpiło całkowite wymieszanie się jej składników. Okres taki nazywamy *dojrzewaniem emulsji*.

Światłoczułość emulsji chromianowych jest 400000 razy mniejsza od światłoczułości zwykłych błon lub klisz fotograficznych srebrowych. W związku z tym, do ich naświetlania należy stosować odpowiednio silniejsze źródła światła oraz dłuższy czas kopiowania. Przy słabym oświetleniu garbowanie koloidu organicznego w ogóle nie zachodzi. Po przekroczeniu charakterystycznego dla danej emulsji progu intensywności naświetlania, rozpoczyna się od razu garbowanie, rosnące w miarę przedłużania czasu naświetlania. Emulsje z naturalnych koloidów organicznych, np. z albuminy, kleju zwierzęcego, rybiego, kazeiny, wymagają zawartości 15–30 % dwuchromianu w stosunku do ciężaru suchego koloidu. Przy żelatynie stosunek ten wynosi ok. 5 %, przy polialkoholu winylowym – nawet 3–6 %.

W tym miejscu dodam jeszcze, że nie znamy żadnego środka, który by uczulał warstwy koloidalne na zielone i czerwone promieniowanie. Tyle teorii o emulsjach chromianowych. Praktyką zajmiemy się w następnych rozdziałach.



FOTOGRAFICZNA PIECZĄTKA 2

Tak z pewnym uproszczeniem można nazwać prostą i jednocześnie ciekawą technikę fotochemiczną, w której odbitki uzyskujemy podobnie jak rysunki czy napisy przez odciskanie pieczęci. Podstawą tego rodzaju procesu, zwanego **metodą przesiąkową,** jest właśnie wykorzystywanie światłoczułych właściwości związków chromu. Oto nasycona związkami chromu żelatyna, pod wpływem działania światła, ulega zgarbowaniu, inaczej mówiąc – zatraca swą zdolność rozpuszczania się w wodzie. Ale na tym jeszcze nie koniec.

Żelatyna w ogóle nienaświetlona bardzo łatwo i chętnie ulega zabarwieniu. Naświetlona nieznacznie – barwi się

już trudniej, a silnie naświetlona – barwnik przyjmuje już bardzo niechętnie.

Wykorzystując tę zależność i posługując się żelatyną oraz związkami chromu, możesz metodą fotochemiczną wykonać rodzaj pieczęci. Pieczęć taka, przyjmując na swej powierzchni różne ilości barwnika, umożliwi Ci reprodukowanie obrazów lub rysunków.

Co będzie potrzebne?

Aby zastosować metodę przesiąkową musisz mieć:

a) diapozytyw obrazu;
b) szklaną płytę fotograficzną;
c) dwuchromian amonu $(NH_4)_2Cr_2O_7$;
d) utrwalacz fotograficzny.

Ponieważ naświetlanie prowadzić będziesz metodą stykową, dlatego na samym wstępie musisz wykonać żądanej wielkości diapozytyw. Ponieważ widzę Twoją niepewną minę, aby uniknąć nieporozumienia, całą sprawę rozpatrzymy na konkretnym przypadku.

Na małoobrazkowej błonie zwojowej wykonałeś zdjęcie np. planu miasta, czy gniazda z bocianem. Po wywołaniu, na Twojej błonie zwojowej powstał obraz negatywowy. Inaczej mówiąc, białe pióra bociana są czarne i odwrotnie – czarne kreski na planie stały się białe.

Negatyw taki jest dla Ciebie teraz nieprzydatny, więc musisz go zamienić na diapozytyw, czyli zamienić biel na czerń

i odwrotnie. Dokonać tego możesz bardzo łatwo przez zwykłe kopiowanie i naświetlanie. Ponieważ zależy Ci na obrazie większego formatu, klatkę z negatywem włóż do powiększalnika, po czym – oczywiście przy świetle czerwonym powiększony obraz skieruj na odpowiedniej wielkości fotograficzną płytę szklaną. Po zwykłym wywołaniu i utrwaleniu na płycie szklanej otrzymasz dużego formatu diapozytyw. Oglądany pod światło na płycie fotograficznej obraz oddaje już wiernie rozmieszczenie czerni i bieli tak, jak to miało miejsce na fotografowanych obiektach, a więc na bocianie, który ma białą kamizelkę i czarne skrzydła. Ale Ty zatroskany pytasz:

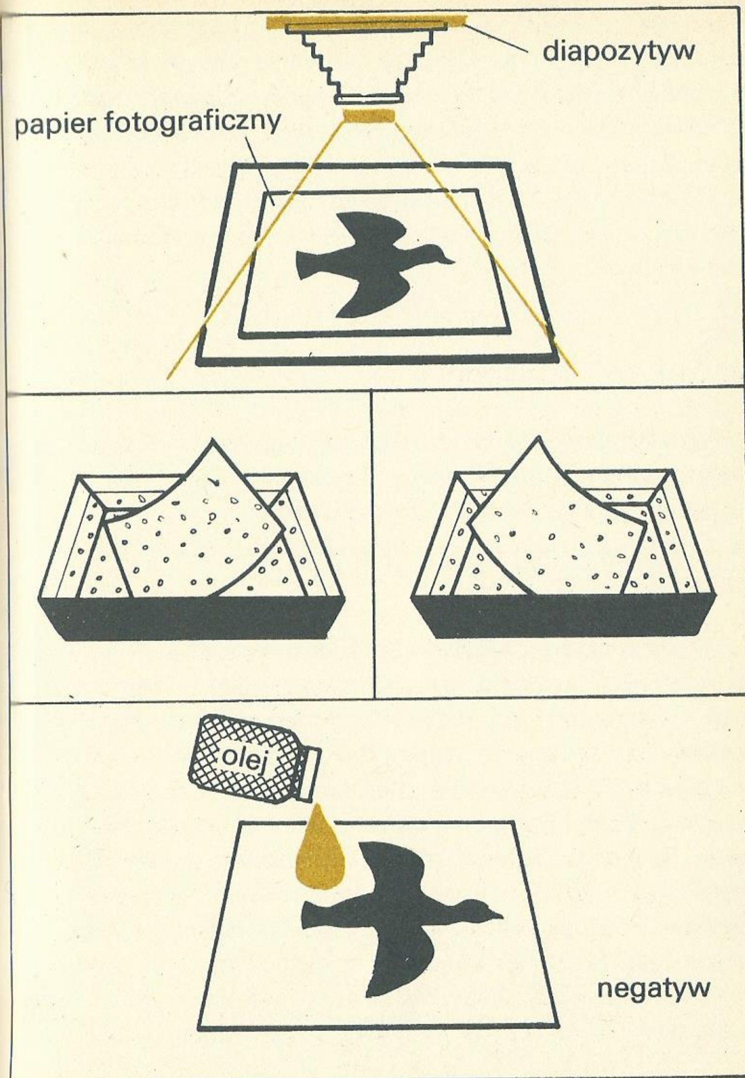
– *Ale co robić, jeżeli nie uda mi się kupić dużego formatu płyt fotograficznych?*

I na to znajdziemy radę. Otóż do wykonania diapozytywu zamiast płyty fotograficznej możesz użyć zwykły papier fotograficzny do odbitek. O ile jest to możliwe, postaraj się, aby był on jak najcieńszy.

I teraz na zwykłym papierze fotograficznym, za pomocą powiększalnika, wykonaj duży diapozytyw, czyli zwyczajnie mówiąc, odbitkę fotograficzną. Po normalnym wywołaniu, utrwaleniu i wysuszeniu, diapozytyw, w celu nadania mu przejrzystości, przetłuść olejem parafinowym, ale bardzo ostrożnie, tzn. unikając nadmiaru oleju. Po uzyskaniu przejrzystości, diapozytyw na papierze możesz już użyć do naszych celów tak samo jak diapozytyw szklany.

Wracamy więc do sprawy wykonania właściwej „pieczątki". Półproduktem do jej sporządzenia może być:

a) nienaświetlona szklana płyta fotograficzna;
b) nienaświetlony papier fotograficzny.



Szklaną płytę fotograficzną lub papier, oczywiście w cie mnym pomieszczeniu lub przy pomarańczowym świetle, za nurz na 15 minut do roztworu zwykłego handlowego utrwala cza. Kąpiel taka ma za zadanie wypłukanie z emulsji pokrywa jącej papier czy płytę światłoczułych halogenków srebra ($AgCl$ lub $AgBr$). Dzięki temu płyta bądź papier straci już sw światłoczułość, natomiast pozostaje na niej potrzebna Ci war stwa żelatyny.

Wykonywanie pieczątki

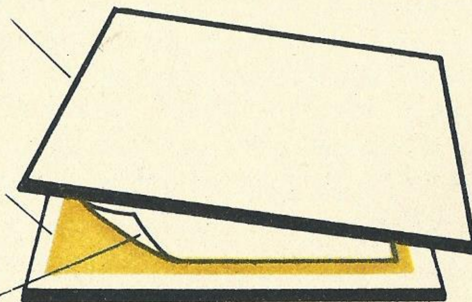
Po wypłukaniu w wodzie, którą to czynność możesz ju wykonać przy pełnym świetle, przystąp do uczulania. W tym celu sporządź roztwór o składzie:

dwuchromian amonu, $(NH_4)_2Cr_2O_7$	6 g
woda dest.	500 cm^3

Po rozpuszczeniu się dwuchromianu w wodzie, do roztwo ru dodaj kilka, ale dosłownie kilka kropli 5 % roztworu amo niaku, tyle tylko, aby roztwór z pomarańczowego stał si żółtawy. Do tak uzyskanego roztworu zanurz na 2–3 minut pozbawioną już uprzednio związków srebra płytę fotografi czną lub papier. Następnie bez płukania w wodzie płytę albo papier wysusz, ale teraz znów koniecznie w ciemności lub przynajmniej przy świetle pomarańczowym. Pamiętaj cały czas, że światłoczułość związków chromu wzrasta w miarę ich odwadniania czyli schnięcia. Po wysuszeniu, na uczuloną płytę lub papier odwrócony żelatyną do góry, połóż swój diapozytyw, całość przykryj czystą płytą szklaną i w celu na-

świetlania wystaw na bezpośrednie działanie promieni świetlnych.

Czas naświetlania musi być przez Ciebie ustalony eksperymentalnie. Jedynie orientacyjnie mogę podać, iż wynosi on zależnie od rodzaju żelatyn, stężenia dwuchromianu, jasności diapozytywu i tym podobnych czynników, 5 do 15 minut. Po naświetleniu papier lub płytę opłucz pod bieżącą wodą, aby usunąć nierozłożone przez światło związki chromu. Natomiast w miejscach naświetlonych uczulające żelatynę związki chromu uległy rozkładowi. Produkty rozkładu związków chromu, reagując z żelatyną garbują ją, co objawia się utratą rozpuszczalności w wodzie oraz zmniejszoną zdolnością przyjmowania barwnika przez żelatynę. I – co ważniejsze – stopień naświetlania Twojej emulsji chromianowej jest ściśle proporcjonalny do zakresu zachodzącego procesu garbowania. Stąd właśnie masz możliwości uzyskania nie tylko czerni i bieli, ale



żelatyna do żelatyny

też i półtonów. Obraz jest już naświetlony, ale Ty martwisz się, że jest on nadal niewidoczny.

– *Dlaczego tak jest?* – pytasz się.

– Dlatego, że tworzą go przecież zgarbowane i niezgarbowane powierzchnie żalatyny. Aby obraz taki teraz uwidocznić, kliszę lub papier zanurz na 10 minut do wodnego roztworu barwnika organicznego. Wybór masz tu ogromny. Gdy nie mamy pod ręką żadnego ciekawszego barwnika, możemy użyć rozcieńczony 1:1 wodą odpowiedniego koloru atrament. Dopiero teraz, po zanurzeniu do roztworu barwnika, w oka mgnieniu ukaże się obraz, czyli Twój plan miasta, bądź gniazdo z bocianem.

Obraz tworzą teraz drobniutkie cząstki barwnika, które mocno wiążą się z niektórymi fragmentami powierzchni żelatyny. Jednak nie cała powierzchnia żelatyny w sposób równomierny „przyjmuje" czyli zatrzymuje cząstki barwnika. Miejsca silnie naświetlone, a więc i silnie zgarbowane przez działanie związków chromu, prawie zupełnie barwnika nie przyjmują. I przeciwnie – miejsca żelatyny nienaświetlone, czyli odpowiadające silnie zaciemnionym miejscom diapozytywu, nie uległy zgarbowaniu, a tym samym łatwo i chętnie zatrzymują cząstki barwnika. Pośrednio zachowują się te miejsca żelatyny, które zostały naświetlone tylko częściowo. W sumie po 10-minutowej kąpieli, na papierze lub kliszy fotograficznej otrzymasz pozytywowy obraz. Z tą chwilą „pieczątka" jest już gotowa i możesz z jej pomocą przystąpić do powielania obrazu.

Samo powielanie

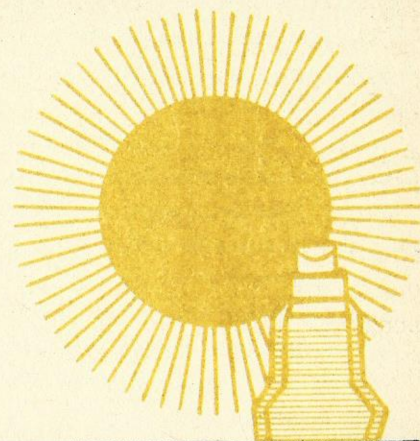
Obraz utworzony na kliszy albo na papierze, po wyjęciu z kąpieli barwiącej spłucz krótko pod bieżącą wodą, otrząśnij z nadmiaru wody i połóż na papierze odbitkowym do metody przesiąkowej. Papier taki możesz z łatwością wykonać sam. Zrobisz to tak – arkusze dobrego, możliwie gładkiego papieru powleczesz ciepłym roztworem żelatyny w wodzie. W celu jego otrzymania 8 g żelatyny zalejesz na noc 100 cm^3 wody. Rano całość ogrzejesz do temp. 35–40°, ale koniecznie na łaźni wodnej, podobnie jak to się robi normalnie w przypadku rozpuszczania kleju stolarskiego. Gdy żelatyna rozpuści się już całkowicie, szerokim pędzlem powleczesz arkusze papieru. Czynność powlekania musisz wykonać co najmniej dwukrotnie, przy czym za każdym razem zmieniaj kierunek wahadłowego ruchu pędzla. Inaczej mówiąc, papier powlekaj ruchami pędzla raz wzdłuż, a następnie w poprzek arkusza papieru. Zamiast samodzielnie wykonanego papieru, do odbitek przesiąkowych możesz się posłużyć zwykłym papierem fotograficznym do odbitek. Pamiętaj jednak, że koniecznie musisz go wcześniej wykąpać przez 15 minut w roztworze utrwalacza. Inaczej zawarte w emulsji żelatynowej związki srebra pod wpływem światła sczernieją i zepsują cały obraz.

I teraz, z chwilą gdy płytę lub papier z obrazem położysz, ale – uwaga – koniecznie żelatyną do żelatyny, na papierze do odbitek i lekko lecz równomiernie obciążysz, rozpocznie się migracja czyli przenikanie cząsteczek barwnika. Oto wiele z cząstek zawartych w mokrym diapozytywie przeniknie, czyli **przedyfunduje** do żelatyny papieru do odbitek. Po 5–10 minutach fotochemiczna odbitka pieczątkowa jest już goto-

wa. Z tej wielkiej radości nie wyrzuć czasem wykorzystanej już pieczątki. Przecież ona, zanurzona ponownie w roztworze barwnika, umożliwi Ci otrzymanie następnej odbitki.

Zabawę taką możesz powtarzać tak długo, aż zniszczeniu ulegnie zgarbowana warstewka żelatyny. Oznacza to, że w praktyce z jednej takiej fotochemicznej pieczątki uzyskać możesz 15 do 20 zupełnie dobrych odbitek.

Metodę tę polecam zwłaszcza hobbistom bibliofilom do sporządzania *ekslibrisów*, lub wykonawcom ozdobnych kart pocztowych, papierów fotograficznych, a może zdobień do abażurów lamp.



DRUGIE WCIELENIE EMULSJI CHROMIANOWYCH – GUMA 3

Przypomnij mi, proszę, jakie to właściwości fizykochemiczne koloidów zmieniają się, gdy zmieszamy je z odpowiednimi solami chromu i poddamy naświetlaniu? Zastanawiasz się chwilę, ale zaraz zaczynasz wymieniać powoli, ale poprawnie, cechy koloidów:

– tracą rozpuszczalność w wodzie;
– zmieniają zdolność przyjmowania tłustej farby;
– zmieniają zdolność zatrzymywania farb sproszkowanych.

I jeszcze dodajesz:

– Wszystko to razem zależy od stopnia zgarbowania danego koloidu, inaczej – od intensywności działania światła.

Tak. Widzę, że „nauka nie poszła w las". Znasz już główne podstawy zjawisk fotochemicznych zachodzących w emulsjach chromianowych.

W tym, oraz w następnym rozdziale zajmiemy się dwiema nowymi technikami chromianowymi. Tu od razu uzupełnię, że nowe to one będą tylko dla Ciebie, bo tak naprawdę to są już znane i stosowane dobre kilkadziesiąt lat.

Eksperymentować będziemy wspólnie dwiema metodami, które umożliwią uzyskanie obrazów nie tylko na papierach, ale też i na drewnie, metalach, szkle, porcelanie.

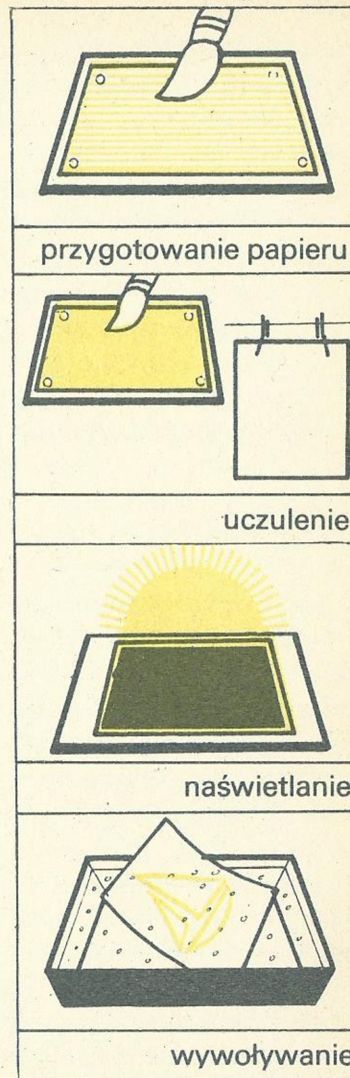
Zamierzam opisać Ci **metody** zwane – *jedna* **„gumą"**, *druga* **pigmentem.**

Wspólną cechą obu tych metod jest skład warstwy światłoczułej i sposób powstawania obrazu. Otóż w gumie i pigmencie w skład warstwy światłoczułej oprócz soli chromu i koloidów organicznych, wchodzą jeszcze barwniki lub pigmenty. One to, po wywołaniu, tworzą właściwy obraz czyli rysunek.

Obrazy takie mogą powstawać na papierze lub też możesz je przenosić na inne podłoża, np. na metal, drewno, szkło, tworzywa sztuczne.

Mówiąc gwarowo: guma

Technikę gumową lub inaczej metodę gumową wśród fachowców nazywa się krótko – gumą. Jest to sposób wytwarzania obrazów, w którym garbowanym przez sole chromu koloidem organicznym jest guma arabska. W wielkim skrócie zasada otrzymywania obrazów metodą gumy, jest taka: Odpowiednio spreparowany papier pokrywa się światłoczułą mieszaniną, w skład której wchodzą: guma arabska, sole chromu oraz odpowiednia farba. Po naświetleniu przez negatyw w miejscach odpowiadających jasnym partiom negatywu, zachodzi fotoliza, a więc rozkład soli, w tym przypadku soli chromu. Jednocześnie zachodzi zgarbowanie gumy arabskiej. Jak już wiesz, rezultatem zgarbowania koloidu organicznego jest m. in. utrata jego rozpuszczalności w wodzie.



Następnie, podczas wywoływania w wodzie, wymyciu, a więc rozpuszczeniu, ulegają tylko te miejsca obrazu, które nie zostały silnie naświetlone, to jest miejsca odpowiadające ciemnym partiom negatywu. Cały powstały w ten sposób obraz utworzony jest z zabarwionej odpowiednią farbą zgarbowanej czyli nierozpuszczalnej gumy arabskiej. Schemat postępowania widzisz na rysunku obok.

A oto poszczególne etapy „gumy":
- przygotowanie papieru;
- uczulanie papieru;
- naświetlanie;
- wywoływanie. Omówimy je po kolei.

Przygotowanie papieru

Do wykonywania obrazów i rysunków metodą gumy najlepiej nadaje się papier rysunkowy bądź też papier do malowania akwarelami. Pamiętaj, że na papierach o powierzchni chropowatej możesz uzyskać piękną głęboką czerń rysunku. Natomiast gdy powierzchnia użytego papieru będzie gładka, wtedy kontury obrazu czy rysunku będą nie tylko zawsze lekko rozmyte, nieostre, ale również nie uzyskasz głębokiej czerni.

Przygotowanie powierzchni papieru, czyli tzw. jego *klejenie,* polega na wytworzeniu cienkiej warstewki dobrze zgarbowanej żelatyny. Zadaniem tej warstewki zaporowej jest niedopuszczenie farby do zetknięcia się z papierem, a więc niedopuszczenie do trwałego zabarwienia podłoża. Jak Ci już mówiłem, w skład właściwej mieszaniny światłoczułej, obok związków chromu i gumy arabskiej, wchodzi jeszcze farba. Jej to właśnie nie wolno dopuścić do kontaktu z czystą powierzchnią papieru.

Właściwym środkiem klejącym papier jest wodny, ogrzany do 70°C 3–4 % roztwór żelatyny. A więc 3–4 g żelatyny fotograficznej lub nawet zwykłej spożywczej zalej 100 cm^3 destylowanej wody i po 20–30 minutach ogrzewaj na łaźni wodnej do temp. 65–70°C. Tak otrzymanym roztworem, w odstępach 15–20 minutowych, czterokrotnie powlecz papiery napięte poziomo na deskę. Żelatynę nakładasz cienko, ale równomiernie za pomocą płaskiego pędzla. Po ostatecznym wyschnięciu żelatynę, w celu zgarbowania, wykąp w roztworze formaldehydu. Inaczej mówiąc, powleczone już żelatyną arkusiki papieru kładziesz (oczywiście żelatyną ku dołowi) na powierzchni 5 % wodnego roztworu formaliny nalanej do płaskiego naczynia, np. kuwety fotograficznej.

Tu przypomnę Ci, że formalina odznacza się bardzo silnym specyficznym zapachem. Nie jest ona szkodliwa, ale jej zapach należy do wyjątkowo niemiłych.

Uczulanie papieru

Zasadniczymi składnikami mieszaniny uczulającej są guma arabska i dwuchromian amonu lub potasu oraz odpowiedni barwnik.

Na chwilę zatrzymam się w tym momencie przy gumie arabskiej. Chcę Cię mianowicie ostrzec, że klej biurowy o nazwie „guma arabska imit" jest najczęściej roztworem odpowiednio spreparowanej skrobi. Do celów fotograficznych można ją

użyć, ale za wyniki nie mogę ręczyć. Osobiście radzę Ci zadać sobie trochę trudu i poszukać oryginalną gumę arabską w sklepach chemicznych lub fotograficznych. Przystępując do pracy sporządź osobno dwa roztwory:
A – roztwór dwuchromianu;
B – roztwór gumy arabskiej + barwnik

Roztwór A

woda destylowana	100 cm^3
węglan potasu K_2CO_3	0,8 g
dwuchromian amonu $(NH_2)_2Cr_2O_7$	12 g
lub dwuchromian potasu $K_2Cr_2O_7$	14 g

Tak otrzymany roztwór w szczelnie zakorkowanej butelce możesz przechowywać miesiącami.

Roztwór B

woda destylowana	100 cm^3
guma arabska	40 g
kwas salicylowy	0,4 g

Ostatni składnik, kwas salicylowy, nie jest konieczny, ale działa konserwująco, co umożliwia Ci długie przechowywanie roztworu. Rozpuszczenie się gumy arabskiej trwa długo. Wsyp ją więc do słoika, dodaj kwas salicylowy, zalej odpowiednią ilością wody, zamknij i postaw w ciepłym miejscu na 12–24 godzin. Gdy już cała guma arabska się rozpuści, roztwór trzeba koniecznie przesączyć przez gęstą tkaninę.

Przechodzimy teraz do sprawy bardzo ważnej, a mianowicie do farb, nadających przyszłym obrazom odpowiednie kolory. Do dyspozycji masz farby w tubkach przeznaczone do barwienia farb emulsyjnych lub tzw. plakatówki.

Nie ograniczając Twojej inwencji twórczej, podaję Ci najtypowsze zestawy stosowane w metodzie gumowej.

obraz czarny

farba czarna	10–15 g
roztwór *B*	50 cm^3
woda destylowana	20 cm^3

obraz brązowy

farba brązowa	10 g
roztwór *B*	20 cm^3
woda destylowana	15 cm^3

obraz niebieski

farba niebieska (np. błękit pruski)	do uzyskania żądanego odcienia
roztwór *B*	20 cm^3
woda destylowana	10 cm^3

(W przypadku tej farby można wyjątkowo pozwolić sobie na dość dużą dowolność proporcji barwnika do roztworu *B*.)

obraz oliwkowozielony

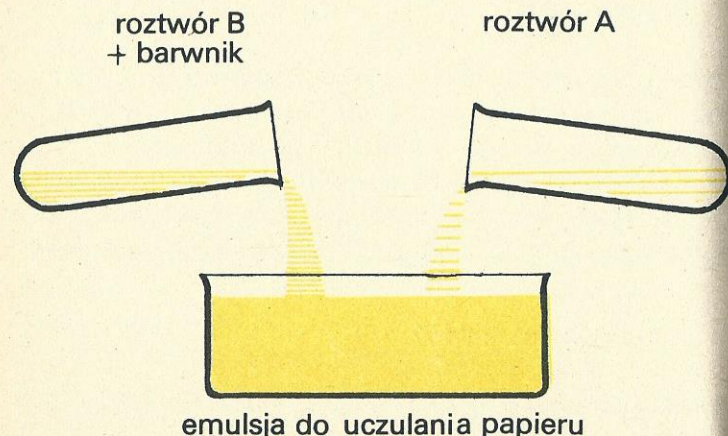
uzyskujesz dodając do gotowego roztworu brązowego odrobinę błękitu pruskiego.

Zawartość barwnika w roztworze gumy arabskiej podałem jedynie orientacyjnie. Nic nie stoi na przeszkodzie, abyś w zależności od potrzeby lub upodobania ilości te zwiększył lub zmniejszył. Musisz jednak pamiętać, że zwiększenie ilości barwnika zwiększa zdolność krycia, czyli powstawania ostrych, wyraźnych obrazów, natomiast przy małych ilościach barwnika obraz staje się jasny i wygląda jak rozmyty. Najważniejsze jednak jest aby farba była jak najdokładniej roztarta i wymieszana z gumą arabską. Teraz więc możemy przystąpić do właściwego już procesu uczulania papieru.

Istnieją 2 metody uczulania:

1) powlekanie papieru oddzielnie roztworem *A* i oddzielnie roztworem *B*;

2) powlekanie papieru mieszaniną roztworów *A* i *B*.



Zacznij od metody pierwszej, która jest bardziej uciążliwa, ale za to daje lepsze wyniki.

Arkusz powleczonego, a więc tzw. zaklejonego i suchego papieru napnij na deskę i dwukrotnie powlecz roztworem *A* (dwuchromianu). Po wysuszeniu, które musisz prowadzić w półmroku lub przy świetle pomarańczowym, papier powlecz dwukrotnie roztworem *B*. Gdy chcesz uzyskać intensywną barwę obrazu, powlekanie roztworem *B* powtórz 4 razy. Tak jak i poprzednio przy zaklejaniu, tak i teraz przy uczulaniu, do nanoszenia roztworów używaj miękki pędzel płaski. I jeszcze jeden ważny szczegół.

Pierwszego powlekania tak roztworem *A* jak i roztworem *B* dokonuj prowadząc pędzel poprzecznie do arkusza papieru, zaś powlekanie drugie – równolegle do arkusza papieru.

Oczywiście przy powlekaniu czterokrotnym prowadzisz pędzel kolejno prostopadle, równolegle, prostopadle i równolegle.

Roztwór *B* nakładaj możliwie szybko i w pomieszczeniu przyciemnionym. Również i suszenie uczulonego papieru prowadź w półmroku lub świetle pomarańczowym.

Naświetlanie

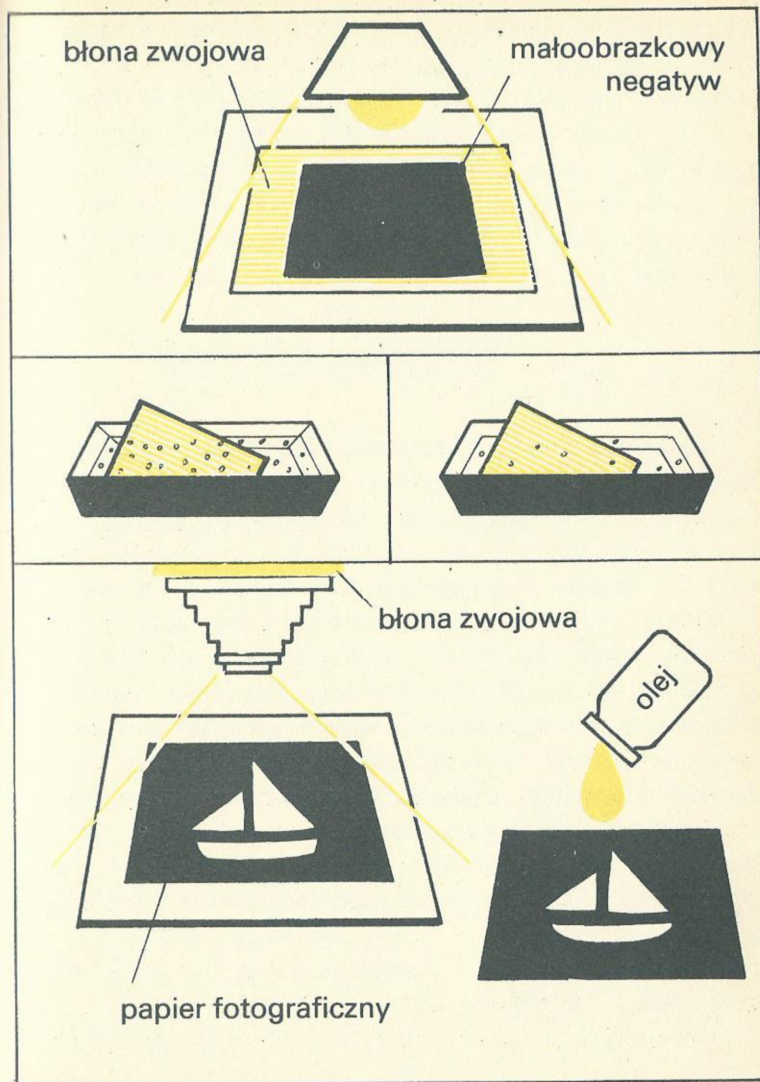
Do naświetlania papieru w technice „gumy" stosuje się stykowe kopiowanie negatywu. Stąd też płynie jasny wniosek, że do otrzymywania obrazu bądź rysunku formatu np. 6×9 lub 13×18 cm musisz dysponować negatywem tej właśnie wielkości.

– Ba, ale skąd taki negatyw mam wziąć? – zastanawiasz się. Przy odrobinie wprawy i doświadczenia w dziedzinie techniki fotograficznej negatyw możesz z łatwością wykonać sam. Ponieważ jednak naszym głównym tematem są teraz reakcje soli chromu z koloidami organicznymi, sprawy natury czysto fotograficznej omówię jedynie skrótowo.

Przed nami konkretny przykład. – Na małoobrazkowej błonie zwojowej masz, powiedzmy, portret kota lub rysunek XVIII-wiecznej fregaty. Aby z maleńkiego motywu otrzymać potrzebny do kopiowania na gumie negatyw formatu 13 × 18 cm, mały negatyw kopiujesz stykowo na niskoczułej czarno-białej błonie zwojowej. Po wywołaniu i utrwaleniu otrzymujesz już diapozytyw. Jest on co prawda maleńkiego formatu, ale za to ma już prawidłowo odwrócone cienie i światła.

Teraz posiadany diapozytyw załóż do powiększalnika i kopiuj go na pożądanego formatu papierze lub szklanej płycie fotograficznej. Po wywołaniu i utrwaleniu otrzymasz odpowiedniego już formatu negatyw. Jeżeli będzie on na płycie szklanej, to kładziesz go od razu na papierze do gumy, a jeżeli negatyw wykonałeś na papierze fotograficznym, to w celu nadania mu przezroczystości, trzeba go, ale tylko od strony papieru, lekko przetłuścić np. olejem parafinowym. Cały cykl związanych z tym czynności masz podany na rysunku.

Czasu naświetlania nie da się dokładnie określić. Zależy on od wielu czynników, a więc np. od stopnia suchości warstwy światłoczułej, ilości, rodzaju i koloru użytej farby, rodzaju źródła światła i innych. Ogólnie mogę powiedzieć, że najbardziej czułe są warstwy zupełnie suche. Światłoczułość maleje też w zależności od barwy, od zielonej, poprzez niebieską i żółtą, do czerwonej. Dlatego czas naświetlania możesz usta-

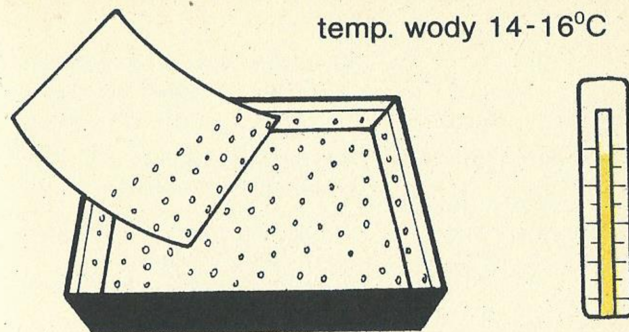


lić tylko eksperymentalnie na skrawkach takiego samego papieru. Przeciętnie kopiowanie w pełnym słońcu trwa 3–8 minut, a przy żarówce 100 W z odległości 30 cm przez matówkę – 20–40 minut. A więc przystępując do kopiowania w przyciemnionym pomieszczeniu na światłoczułą warstwę papieru, do techniki gumy kładziesz negatyw emulsją do dołu. Całość przyciskasz czystą płytą szklaną i rozpoczynasz naświetlanie.

Wywoływanie

Istnieje wiele odmian i sposobów wywoływania obrazu w technice gumy. Wszystkie one sprowadzają się do wypłukania i usunięcia barwnej światłoczułej warstwy z miejsc nienaświetlonych. Inaczej mówiąc, jeżeli Ci się okropnie, ale to okropnie spieszy, to rezygnując nieco z ostrości, ale zarazem i ryzykując może nawet całkowite zniszczenie obrazu, papier umieść na deseczce ustawionej pod kątem 30–40° pod wylotem sitka rurki nałożonej na kurek z zimną wodą. Po 10–15 minutach powolnego działania strumyków wody, powierzchnię obrazu bardzo lekko przecieraj miękkim pędzlem. Zabieg ten zdecydowanie przyspiesza usuwanie rozpuszczalnych produktów, a tym samym ułatwia rozpuszczenie się warstewek głębszych. Ale pamiętaj, żeby lekarstwo nie było gorsze od choroby. – Zbyt energiczna ingerencja pędzlem w dodatku za twardym, może spowodować całkowite zniszczenie delikatnych miejsc nierozpuszczalnych. Dlatego też o wiele bezpieczniejsza jest metoda dłuższa.

Naświetlony papier kładziesz płasko (koniecznie warstwą



światłoczułą do dołu) na powierzchni wody wypełniającej kuwetę fotograficzną. Temperatura wody powinna wynosić 14–16°C. W zależności od stopnia zgarbowania i użytej farby, wywoływanie trwa od pół godziny do trzech godzin. W trakcie wywoływania, które możesz prowadzić już przy pełnym świetle, papier trzeba co 10–15 minut lekko poruszać.

Zanim pożegnamy się z techniką gumową, życzę Ci sukcesów w tej konkurencji. Jednocześnie, aby uniknąć zbędnej korespondencji oraz pytań, podaję w telegraficznym skrócie przyczyny najczęściej występujących niedociągnięć.

Wada, objaw	Przyczyna
warstwa światłoczuła nie rozpuszcza się w wodzie, bądź też rozpuszcza się, ale bardzo opornie	a) silne prześwietlenie; b) za mała zawartość gumy w warstwie;

Wada, objaw	Przyczyna
	c) suszenie uczulonego papieru odbywało się w zbyt wysokiej temperaturze
powstający obraz jest zbyt ciemny	a) silne prześwietlenie; b) za krótkie wywoływanie
obraz jest pokryty plamami	a) nierównomierne pokrycie papieru w trakcie uczulania; b) nierównomierny dostęp wody podczas wywoływania
„Spłynięcie" całego obrazu podczas wywoływania	a) silne niedoświetlenie; b) za ciepła woda wywołująca



O PIGMENCIE PRAKTYCZNIE 4

Nie ma techniki pigmentu bez przenoszenia

A teraz przed nami doświadczalne zapoznanie się z drugą ciekawą techniką chromianową zwaną w skrócie „pigmentem". Jak zawsze na wstępie zorientuję Cię „czym to się je", i powiem parę słów o samej zasadzie techniki pigmentu. Pomoże Ci też jeszcze dodatkowo umieszczony obok schemat. A więc na odpowiednio spreparowany papier nakłada się warstwę światłoczułą, w skład której wchodzą dwuchromiany, żelatyna i odpowiednia farba.

Po naświetleniu sam obraz, jeszcze częściowo utajony, to

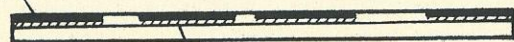
znaczy nie w pełni wywołany, przenosi się na inne podłoże i dopiero na nim wywołuje. Przeczuwam od razu Twoje pytanie:

– *A właściwie, po co jest to przenoszenie obrazu?*

Aby zrozumieć i należycie docenić właśnie czynność przenoszenia, cofnijmy się jeszcze do obrazu powstałego w technice gumowej. W technice tej nie ma ani słowa mowy o uzyskiwaniu półtonów. Mamy jedynie światło i cień. Dlaczego tak się dzieje? Popatrzmy na rysunek obok.

Ponieważ warstwa światłoczuła jest cienka, widzisz, że światło przechodząc przez jasne miejsca negatywu, jak też i miejsca odpowiadające półtonom, całkowicie zgarbowało koloid organiczny.

– No dobrze – powiesz. – *A dlaczego nie zastosować warstwy światłoczułej o wiele grubszej?*





Zgoda. Przeanalizujmy i to. Gdy warstwa światłoczuła będzie gruba, wtedy koloid pod jasnymi partiami negatywu zostanie zgarbowany głęboko, aż do podłoża, a w partiach półtonów koloid zostanie zgarbowany słabiej, powiedzmy tylko do połowy grubości warstwy. Twoja rada byłaby wręcz doskonała, gdyby nie pytanie, *a co będzie z wywoływaniem?*

Popatrzmy znów na rysunek. – Widzisz, że niezgarbowana w partiach półtonów warstewka koloidu znajduje się od strony papieru i jest szczelnie przykryta warstewką zgarbowanego, a to jest już nierozpuszczalnego koloidu. W taki więc sposób w trakcie wywoływania zdołamy przez papier podłoża warstewkę tę rozpuścić i usunąć. Możliwości takie daje nam dopiero technika pigmentu, a ściślej mówiąc – zabieg przenoszenia obrazu.

A teraz spójrzmy na rysunek obok. – Widzisz, że podczas przenoszenia obrazu jego część spodnia staje się częścią wierzchnią. Innymi słowy przez przeniesienie uzyskujemy dostęp do spodniej strony obrazu, a tym samym możemy rozpuścić koloid niezgarbowany od spodu. W rezultacie mamy możność wydobycia półtonów. A przecież tego nie muszę Ci tłumaczyć, jak półtony wzbogacają obraz. Ponadto, co jest dla nas bardzo ważne, technika pigmentu właśnie dzięki przenoszeniu obrazu umożliwia nakładanie tych obrazów na metale, szkło, drewno, ceramikę, tworzywa sztuczne. Przenoszenie obrazu w technice pigmentowej jest jej integralną i nierozerwalną częścią. Dlatego też stanowczo Ci odradzam wszelkich racjonalizacji mających na celu wyeliminowanie zabiegu przenoszenia. Swój czas i wysiłek skieruj raczej w kierunku przeciwnym, to jest lepszego opanowania techniki przenoszenia.

Czekające Cię etapy pracy

Przechodząc do konkretów zapoznaj się teraz z czekającymi Cię etapami pracy. Będą to:

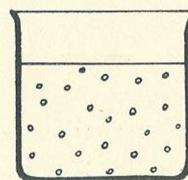
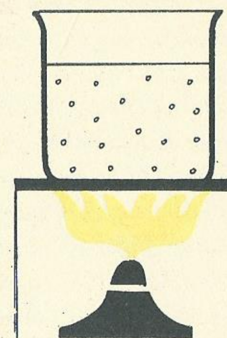
1. Przygotowanie papieru.
2. Uczulanie papieru.
3. Kopiowanie obrazu.
4. Przenoszenie obrazu.
5. Wywoływanie obrazu.

Przygotowanie papieru. Do techniki pigmentu najodpowiedniejszy jest dobry gładki papier średniej grubości. Może to być np. papier maszynowy III klasy. Arkusiki takiego papieru o formacie A4, przed użyciem poprzekładaj lekko nawilżoną bibułą filtracyjną i tak pozostaw przez 1–2 godziny. W czasie gdy arkusiki papieru uzyskują odpowiednią wilgotność, Ty zajmiesz się pracami chemicznymi. Musisz mianowicie wykonać mieszaninę, która stanie się w przyszłości emulsją światłoczułą.

W tym celu osobno odważ lub odmierz:

żelatyna fotograficzna lub spożywcza	34 g
cukier spożywczy (sacharoza)	11 g
mydło toaletowe, strużynki	7 g
farba (pigment)	0,5 g
woda destylowana	250 cm^3

150 cm^3 wody zalej żelatynę i pozostaw tak na noc. Następnego dnia po ogrzaniu do 40°C, gdy żelatyna się rozpuści, dodaj 100 cm^3 wody z rozpuszczonym w niej cukrem i mydłem. Całość wymieszaj i dodaj ok. 0,5 g odpowiedniego pigmentu. Do tego celu nadają się doskonale wszelkie farby

mineralne. Nabyć je możesz w postaci bardzo drobnych różnokolorowych proszków w sklepach z farbami. Proszki te służą do barwienia tzw. *klejowych farb ściennych*. Zamiast nich możesz również użyć bardzo drobno sproszkowane *akwarele* lub *tempery*.

A oto najtypowsze kompozycje barw stosowanych w technice pigmentu:

kolor obrazu czarny:	karmin	– 4 g
	brunat	– 4 g
	czerń	– 3 g
kolor obrazu sepiowy:	sjena palona	– 16 g
	czerń	– 2 g
kolor obrazu brązowoczerwony	czerwień	– 5 g
	czerń	– 4 g
kolor obrazu brązowoczarny:	czerń	– 2 g
	karmin	– 2 g
	błękit	– 1 g

Odmierzoną ilość suchej farby wsyp do moździerzyka i bardzo starannie ucieraj z niewielką ilością poprzednio już otrzymanego roztworu. Gdy uzyskasz jednorodną pastę rozcieńcz ją i zmieszaj z całym roztworem. Mieszać trzeba długo i starannie, lecz powolnymi ruchami. Chodzi mianowicie o to, aby do roztworu nie wprowadzić pęcherzyków powietrza, których usunięcie będzie potem trudne. Całość ogrzej do 35°C, po czym, w celu usuniecia stałych zanieczyszczeń, przesącz roztwór przez gęste płótno lniane. Gotową mieszaninę nakładaj dokładnie na papier równą warstwą za pomocą szerokiego płaskiego pędzla. Każdy arkusik papieru powinien leżeć zupełnie poziomo i musi być bardzo dobrze napięty. Orientacyjnie na arkusz papieru formatu A4 zużywa się ok. 40 cm^3 roztworu. Gdy żelatyna skrzepnie, arkusiki dosusz już w pozycji wiszącej.

Uczulanie. Oczywiście nie będzie to dla Ciebie rewelacją, że podstawowym składnikiem roztworu uczulającego emulsję na światło będzie dwuchromian potasu $K_2Cr_2O_7$.

A oto przepisy na roztwory uczulające:

a) dwuchromian potasu $K_2Cr_2O_7$ 20 g
5 % roztwór amoniaku NH_3aq ok. 15 kropli
woda do objętości 500 cm^3

Amoniak dodawaj kroplami do wodnego roztworu dwuchromianu potasu tak długo, aż barwa roztworu z pomarańczowej stanie się żółta.

b) dwuchromian potasu $K_2Cr_2O_7$ – 25 g
lub dwuchromian amonu $(NH_4)_2Cr_2O_7$ – 30 g
woda do objętości 400 cm^3

Bezpośrednio przed użyciem 25 cm^3 tak otrzymanego roztworu zmieszaj z 250 cm^3 alkoholu etylowego.

c) dwuchromian potasu $K_2Cr_2O_7$ – 6 g
aceton – 110 cm^3

W tym miejscu pragnę Ci jeszcze raz przypomnieć, że kontrastowość uczulanej emulsji zależy przede wszystkim od ilości użytego dwuchromianu. Im jest go więcej, tym kontrastowość większa, i odwrotnie. Pokryte emulsją papiery uczula się w różny sposób, zależny od rodzaju roztworu.

I tak, gdy wykonasz roztwór *a*, wówczas papier ostrożnie kładziesz emulsją w dół na powierzchnię roztworu wlanego do kuwety i pozostawiasz tak przez 10 minut. Natomiast roztwory uczulające *b* i *c* nanosisz na warstwę emulsji szerokim pędzlem. Zabieg uczulania i suszenia musisz wykonać przy świetle pomarańczowym.

uczulanie, suszenie wykonaj przy świetle pomarańczowym

A teraz o trwałości. – Papier uczulony roztworem *a* i *c* możesz przechowywać 3–4 dni. Natomiast papier uczulony roztworem *b* musi być użyty od razu.

Kopiowanie obrazu

Do kopiowania obrazu stosować musisz negatyw. Może on być wykonany na szkle lub papierze. Ponieważ kopiowanie odbywa się stykowo, obraz otrzymasz tej samej wielkości co negatyw.

– Czyżbyś dostrzegał już podobieństwo łączące technikę gumy i technikę pigmentu?

Tak, masz rację, i w gumie, i w pigmencie do naświetlania obrazu konieczny jest negatyw. O tym, jak wykonać dużego formatu negatyw mówiliśmy dokładnie w poprzednim rozdziale. Nie widzę więc potrzeby, aby się powtarzać.

Przystępując do kopiowania, na suchy papier pigmentowy, połóż negatyw, ale koniecznie emulsją w dół, czyli do papieru. Całość przyciśnij czystą płytą szklaną i wynieś na pełne światło słoneczne. Kopiowanie w świetle słonecznym trwa 3–10 minut, ale dokładny czas naświetlania musisz, jak zawsze, sam ustalić eksperymentalnie.

Tu muszę Cię jednak ostrzec, że naświetlanie nie powoduje na papierze pigmentowym jakichkolwiek zmian widocznych przed wywołaniem. Dlatego też eksperymentalne dobranie czasu naświetlania jest konieczne.

Przystępujemy do przenoszenia obrazu

Tak więc zbliżasz się do punktu kulminacyjnego. Praktycznie biorąc, od sprawnego wykonania przenoszenia obrazu zależy wszystko. Jeden niedbały ruch, odrobina niecierpliwości i całą dotychczasową pracę możesz całkowicie zmarnować. Ale za cierpliwość, dokładność i staranność czeka Cię zasłużona nagroda w postaci pięknego obrazu z półtonami.

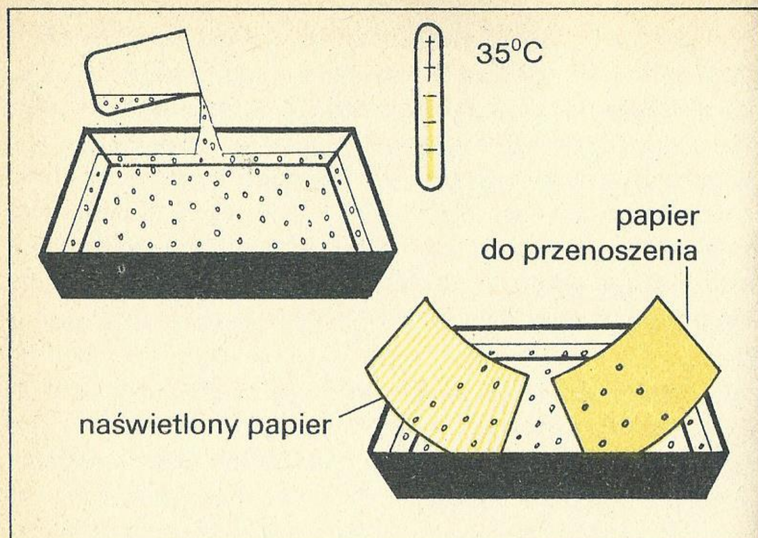
Zabieg przenoszenia obrazu ma na celu odwrócenie stronami Twojej naświetlonej emulsji. Inaczej mówiąc – poprzez przeniesienie obrazu uzyskujesz dostęp do tylnej strony emulsji, tej znajdującej się poprzednio na powierzchni papieru. Obraz, a ściślej biorąc naświetloną emulsję przenieść możesz na odpowiedni papier, na metal, szkło, porcelanę, tworzywo sztuczne czy nawet na drewno. Dopiero po przeniesieniu emulsji poddaje się ją wywoływaniu, które polega na wymyciu wodą nienaświetlonych jej partii. Podłoże, na które masz zamiar przenosić obraz, musi być odpowiednio przygotowane. Na początek omówimy stosunkowo najprostsze przenoszenie obrazu na papier, a dopiero następnie nauczysz się przenosić obrazy na inne podłoża.

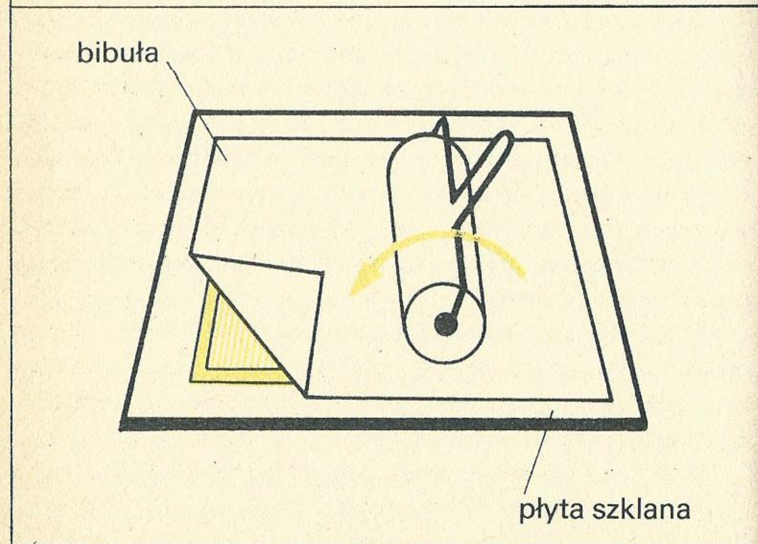
Najodpowiedniejszy do przenoszenia obrazu jest dobry papier rysunkowy lub akwarelowy o matowej powierzchni. Możesz również użyć stare nienaświetlone papiery fotograficzne.

Papier zwykły przeznaczony do przenoszenia obrazu, powlekasz roztworem 15 g żelatyny w 500 cm^3 wody. Po wyschnięciu warstewkę emulsji garbujesz mocząc ją przez 10 minut w wodnym 5-procentowym roztworze formaliny. Jak już wiesz, działanie formaliny polega na wywołaniu w żelatynie nieodwracalnych zmian, które m. in. powodują zanik rozpuszczalności w wodzie. (Gorąco Ci polecam, abyś sprawdził to doświadczalnie jeszcze przed przystąpieniem do właściwego przenoszenia obrazu.)

Jeżeli natomiast Twoim podłożem do przenoszenia obrazu ma być zwykły papier fotograficzny, to w celu usunięcia związków srebra, kąp go przez 15 minut w 15% wodnym roztworze tiosiarczanu sodu $Na_2S_2O_3$.

– Chwileczkę, proszę pana – przerywasz mi. – *Dlaczego właśnie w roztworze tiosiarczanu sodu?*





Już Ci o tym mówiłem, jednak widzę, że zapomniałeś, więc powtórzę. Taka kąpiel jest konieczna, ponieważ tiosiarczan sodu rozpuszcza i całkowicie usuwa z warstwy żelatyny zawarte tam światłoczułe związki srebra. Jeśli więc zabieg ten pominiesz, albo nawet wykonasz go niestarannie, resztki halogenków srebra pod wpływem działania światła ściemnieją i popsują Ci cały obraz pigmentowy.

A teraz – uwaga, uwaga! Dość już dygresji, przystępujemy do właściwego przenoszenia obrazu.

Do kuwety napełnionej wodą o temperaturze 10–15°C (cieplejszej używać nie wolno), połóż naświetlony papier pigmentowy, oraz papier do przenoszenia. Oba papiery umieszczasz w kuwecie warstwą żelatyny do dołu. Po zanurzeniu w wodzie papier pigmentowy pocznie się zwijać. Pamiętaj, nie wolno Ci interweniować. Miną 2–3 minuty, a sam ulegnie wyprostowaniu. Gdy to nastąpi, musisz manipulując pod wodą, zetknąć ze sobą pokryte żelatyną powierzchnie obu papierów. Ma to wyglądać tak: pod wodą na żelatynę papieru do przenoszenia, kładziesz stroną z emulsją papier pigmentowy. Złączone papiery bardzo ostrożnie, aby ich wzajemnie względem siebie nie przesunąć, wyjmujesz z wody i kładziesz na gładkiej płycie, np. szklanej, papierem do przenoszenia w dół. Teraz na wierzchu umieść arkusz bibuły i gumowym wałkiem fotograficznym bardzo ostrożnie wyciskaj nadmiar wody, po czym całość pozostaw w spokoju przez 10–15 minut. W tym czasie nastąpi złączenie się zetkniętych powierzchni emulsji żelatynowych i jednocześnie rozpuszczeniu ulegnie warstewka spajająca emulsję pigmentową z papierem.

Zresztą i tu rysunki będą Ci bardzo pomocne.

Wywoływanie

Proces ten tak ściśle wiąże się z przenoszeniem obrazu i tak z czynnością tą się zazębia, że doprawdy trudno jest określić, kiedy się właściwie zaczyna. I tak po owych 10–15 minutach, nadal złączone ze sobą papiery umieść w dużej kuwecie napełnionej tym razem wodą ciepłą, koniecznie w granicach 35–40°C. Po kilku minutach zauważysz, iż spomiędzy papierów zacznie wypływać barwna strużka. Jest to dla Ciebie sygnał, że zasadnicze wywoływanie się rozpoczęło, a zarazem, że nadchodzi czas zdjęcia papieru. Mniej więcej w 90 sekund po zauważeniu wypływu barwnej strużki, jednym powolnym, lecz płynnym ruchem zdejmij górny arkusz papieru. Zdejmowanie musisz zacząć od jednego z naroży. Jeżeli przy próbie podważenia rogu papieru okaże się, że obu papierów nie daje się rozdzielić, proces moczenia w ciepłej wodzie przedłuż jeszcze o 1–2 minuty. Gdy zabieg zdejmowania już Ci się uda, wtedy, na wcześniej już przygotowanym papierze znajdzie się nasz ciemno zabarwiony obraz pigmentowy. Natomiast podczas zdejmowania usunięty zostanie papier, który pierwotnie stanowił podłoże Twego obrazu pigmentowego.

Z chwilą oddzielenia górnego arkusza papieru, rozpoczyna się ostateczny już proces wywoływania obrazu. W ciepłej wodzie – przypominam, temperatura musi wynosić 35–40°C – rozpuszczeniu ulega żelatyna z tych partii obrazu, które poprzednio nie zostały naświetlone. Częściowo zaś rozpuszczają się partie obrazu odpowiadające półtonom. Ponieważ wraz z rozpuszczającą się żelatyną wypłukiwany zostaje i pigment, stopniowo poczynają się rysować kontury obrazu. Gdy wszystkie szczegóły obrazu zostaną już uwidocznione, obraz

utrwal przez garbowanie żelatyny. Jednak uwaga – do tego celu nie należy stosować formaliny, lecz 5 % wodny roztwór **siarczanu chromowoamonowego $NH_4Cr(SO_4) \cdot 12H_2O$**, czyli tzw. *ałunu chromowego.* Uf! Napracowałeś się solidnie.

Możliwe, że początkowo obrazy pigmentowe nie będą „pierwszej" jakości, ale nie zrażaj się. „Nie od razu Kraków zbudowano". W każdej technice konieczne jest nabranie odpowiedniej wprawy. Jestem pewien, że drugie i następne obrazy pigmentowe będą już pod względem technicznym o wiele lepsze.



BROMOLEJ – SPÓŁKA SREBRA Z CHROMEM 5

Znasz już technikę gumy i technikę pigmentu. Teraz przedstawię Ci jeszcze jedną interesującą i, co ważne, praktyczną fotochemiczną **metodę** reprodukcji, zwaną **bromolejem**. W wielkim skrócie i z pewnym uproszczeniem technikę tę możemy określić jako współpracę srebra z chromem.

Co ciekawsze, a dla Ciebie i wielu Twoich kolegów miłośników eksperymentu – najważniejsze, w bromoleju będziemy się posługiwali z zasady gotowymi i to do tego dostępnymi w handlu preparatami i materiałami.

– Chwileczkę – przerywasz mi – *skąd albo od czego pochodzi ta dziwna nazwa techniki – bromolej?*

Utworzona została z dwóch słów: brom i olej. Pod określeniem brom kryją się, jak zaraz sam zobaczysz, światłoczułe emulsje, których głównym składnikiem jest bromek srebra. Z kolei olej, to umowny skrót, pod którym występują farby olejne. Skrótowego określenia olej używają też często plastycy dla określenia, że dany obraz został namalowany farbami olejnymi.

– *Co mają jednak za znaczenie* – pytasz dalej – *farby olejne w naszym przypadku?*

Po prostu z ich pomocą będziesz przenosił obrazy poprzednio uzyskane metodą fotochemiczną.

Zapraszam na odprawę

Jak zawsze przed bitwą, nie mówiąc już o poważniejszej kampanii, musi być dokonana odprawa, na której m. in. podawany jest własny plan strategiczny, dane wywiadu o nieprzyjacielu, sprawy dotyczące sanitariatu, transportu, zaopatrzenia, materiałowe itd. Zaczniemy więc od planu działania. Naszym celem będzie wykonanie na zwykłym papierze fotograficznym rysunku lub obrazu, który niczym stempel umożliwi uzyskanie kilkunastu reprodukcji.

– *Przecież to już było* – oponujesz. – *Cały drugi rozdział był o fotochemicznej pieczątce.*

Pochwalam Twoją spostrzegawczość. Powiedz mi jednak, czy produkcja prostego i w gruncie rzeczy prymitywnego silnika dwusuwowego przekreśla możliwości i potrzebę opracowywania innych, doskonalszych silników spalinowych? Czterosuwowy, silniki wysokoprężne, a ostatnio coraz popu-

larniejsze silniki Wankla, żyją w zgodzie i harmonii z dwusuwami. Każdy z tych typów silników ma swój ściśle określony zakres zastosowań. Podobnie jest i z fotochemicznymi procesami reprodukcyjnymi. Tak jak na statkach morskich królują silniki wysokoprężne, a dwusuwy opanowały motocykle, tak i poszczególne techniki fotochemiczne mają swoje typowe zastosowania. Powróćmy więc do techniki bromoleju.

Jako ludzie praktyczni i mocno stojący nogami na ziemi, przechodzimy od razu do spraw zaopatrzeniowo-materiałowych. I tu powiem otwarcie: nasze doświadczenia mogą być z powodzeniem wykorzystywane do różnych celów praktycznych, ale my nie stawiamy sobie za cel, ani też nie mamy ambicji wykonywania fotografii artystycznych. Nas, jako chemików eksperymentatorów, interesują przede wszystkim procesy fizykochemiczne zachodzące podczas różnych etapów pracy. Dlatego też możemy sobie pozwolić na daleko idące uproszczenia, na które nie mógłby przystać artysta fotografik. Przykładowo, do Twoich celów z powodzeniem możesz użyć zwykły fotograficzny papier do powiększeń, natomiast fotografik musi stosować bardzo kłopotliwy do nabycia, a niezmiernie trudny do wykonania samemu, specjalny papier bromolejowy. Ale oczywiście, Twój obraz nie będzie tak bogaty w półtony, a więc tak ładny, jak fotogram bromolejowy rasowego fotografika.

A teraz małe przypomnienie. Powiedz mi, proszę, jak i z czego powstaje obraz, gdy stosujesz emulsje srebrowe i chromowe.

– W przypadku pierwszym, w miejscach naświetlanych następuje redukcja soli srebra do srebra metalicznego i właśnie cząstki tego metalu tworzą właściwy obraz.

– Zgoda, masz u mnie 4. Czekam na drugą odpowiedź.

– Związki chromu pod wpływem światła nie tworzą obrazu. One jedynie wywołują różne zmiany fizykochemiczne w koloidach organicznych, które np. tracą rozpuszczalność, zwilżalność czy zdolność przyjmowania farby.

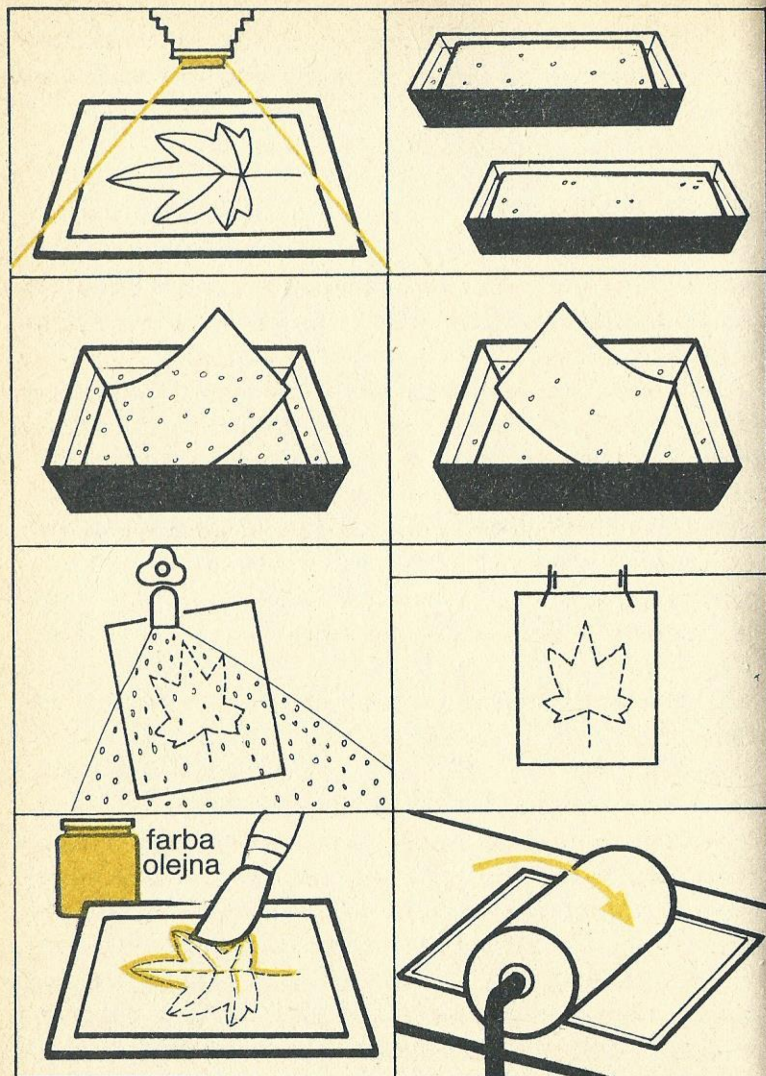
– Za tę odpowiedź masz u mnie 5.

A dlaczego za poprzednią na temat srebra postawiłem Ci 4, a nie 5? Bo zapomniałeś o roli wywoływacza. Przecież dopiero pod jego wpływem zachodzi redukcja soli srebra i powstaje obraz. Reasumując technikę pierwszą, srebrową, możemy nazwać bezpośrednią, a chromianową – pośrednią.

Natomiast teraz w technice bromoleju niejako skrzyżujemy, czy też połączymy obie te metody, bezpośrednią i pośrednią. Krótko mówiąc, na zwykłym papierze srebrowym wykonasz bezpośrednio obraz, który solami chromu, czyli metodą pośrednią zamienisz na obraz utworzony z miejsc żelatyny zgarbowanej i niezgarbowanej. Następnie miejsca niezgarbowane ulegną rozpuszczeniu. Tym samym powstanie coś w rodzaju pieczątki, a więc obraz utworzony niczym płaskorzeźba z punktów niższych i wyższych. I tak jak stempel zatrzymuje tusz tylko na fragmentach wypukłych (czyli rysunku czy literach), tak i Twój obraz-płaskorzeźba na papierze fotograficznym przyjmie farbę tylko na wypukłościach, a więc po odciśnięciu przeniesie farbę na dowolne podłoże.

Wszystko to piękne, ale jak dotychczas nie bardzo jeszcze rozumiesz, na czym polegać ma ta współpraca srebra z chromem, czyli na czym polegać ma owa zmiana obrazu srebrowego na różnie zgarbowaną powierzchniowo warstwę żelatyny.

Nie zdradzając przed czasem danych naszego wywiadu o nieprzyjacielu, chwilowo powiem tylko, iż metaliczne srebro tworzące obraz, w odpowiednich warunkach staje się ośrod-



kiem redukcji soli chromu. W miejscach tych z dwuchromianów tworzą się garbujące żelatynę związki chromu trójwartościowego.

Kolejne czynności

Powiedzmy, że abażur lampy chcesz przyozdobić starymi sztychami bądź rysunkami. W tym celu aparatem fotograficznym na zwykłej błonie zwojowej wykonujesz zdjęcie sztychu, rysunku, posągu, rzeźby czy ornamentu. Teraz dopiero rozpoczyna się właściwa technika bromolejowa, na którą składają się następujące czynności:

1. Otrzymanie obrazu srebrowego.
2. Odbielenie obrazu i częściowe zgarbowanie żelatyny.
3. Utrwalanie obrazu.
4. Nakładanie farby.
5. Wykonanie odcisku, tzw. przetłoku.

Obraz srebrowy

Do Twoich celów najodpowiedniejszy jest papier bromowy półmatowy. W tym miejscu przypominam, że *papiery fotograficzne podzielić można na dwie grupy.* Do pierwszej należą *papiery chlorowe,* czyli zawierające chlorek srebra. Są one przeznaczone do kopiowania stykowego. Natomiast grupę drugą stanowią *papiery bromowe,* czyli zawierające bromek srebra. Tego rodzaju papiery używane są do wszelkiego typu powiększeń. Dalej w obrębie każdej z grup, a więc chlorowej

i bromowej, mamy papiery cienkie, grube, o powierzchni błyszczącej, matowej, półmatowej itd. Z tego szerokiego wachlarza możliwości, my do techniki bromolejowej potrzebujemy papier koniecznie bromowy, półmatowy o powierzchni gładkiej, o ile możności gruby. Pierwsza czynność to naświetlanie papieru. A więc w ciemni za pomocą powiększalnika na papierze bromowym kopiujesz negatyw starego sztychu. Oczywiście pracujesz przy świetle pomarańczowym.

Do wywołania obrazu zastosuj zwykły handlowy wywoływacz metolowo-hydrochinowy lub wykonaj sam wywoływacz o składzie:

amidol $OH \cdot C_6H_3(NH_2)_2$	5 g
siarczyn sodu bezwodny, Na_2SO_3	50 g
bromek potasu KBr, roztwór 10 %	5 cm^3
woda do objętości	500 cm^3

Podczas wywoływania następuje częściowa redukcja bromku srebra, a w emulsji wytrącenie się czarnych ziarenek srebra metalicznego. Zaznaczam wyraźnie, że redukcja jest częściowa, bo dotyczy tylko miejsc naświetlonych, przy czym stopniowi naświetlenia odpowiada teraz ilość zredukowanych cząstek srebra. Natomiast w miejscach nienaświetlonych w emulsji papieru pozostaje jeszcze wiele niezredukowanego bromku srebra. Po wypłukaniu w wodzie, wywołany papier przenosisz na 10 minut do roztworu utrwalacza.

I tu ważna uwaga. Pamiętaj, że do techniki bromolejowej papiery utrwalać możesz tylko w czystym, niezakwaszonym roztworze tiosiarczanu sodu $Na_2S_2O_3$.

Natomiast zwykły handlowy utrwalacz zawiera dodatek zakwaszający, którego zadaniem jest zwiększenie trwałości tiosiarczanu. Jeżeli więc kupiony utrwalacz składa się z dwu torebek, większej i mniejszej, wszystko jest w porządku. Z torebki dużej wysypujesz tiosiarczan sodu i 100 g rozpuszczasz w 300 cm^3 wody. W torebce mniejszej pozostanie chwilowo niepotrzebny Ci dodatek zakwaszający, którym bywa zwykle mieszanina **siarczynu sodu Na_2SO_3** i **kwaśnego siarczynu sodu $NaHSO_3$**, lub też **pirosiarczyn sodu $Na_2S_2O_5$**.

do techniki bromolejowej papiery utrwalać możesz tylko w czystym, niezakwaszonym $Na_2S_2O_3$

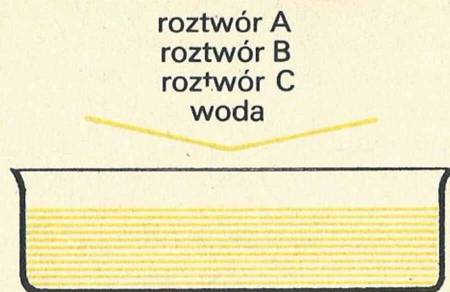
Jeżeli natomiast w sprzedaży znajduje się utrwalacz tylko w jednym opakowaniu, aby się upewnić, czy utrwalacz nie zawiera dodatku zakwaszającego.

Podczas utrwalania tiosiarczan sodu rozpuszcza i usuwa z warstwy żelatyny światłoczuły bromek srebra. Po utrwaleniu i wypłukaniu masz obraz utworzony w warstwie żelatyny przez skupiska różnej koncentracji maleńkich cząstek metalicznego srebra.

Odbielanie obrazu

Czeka Cię teraz bardzo efektowna z punktu widzenia eksperymentatora czynność, odbielanie obrazu. Oto, po włożeniu gotowej już odbitki do odpowiedniej kąpieli, obraz na papierze niknie, tak – dosłownie znika – ale za to po paru minutach na warstwie żelatyny utworzy się subtelna płaskorzeźba.

Aby przeprowadzić proces odbielania przygotować musisz osobno 3 roztwory:



a) dwuchromian potasu $K_2Cr_2O_7$	–	5 g
woda do objętości		50 cm³
b) bromek potasu KBr		12 g
woda do objętości		120 cm³
c) siarczan miedziowy $CuSO_4 \cdot 5H_2O$		25 g
woda do objętości		250 cm³

Przed przystąpieniem do odbielania, którą to czynność możesz prowadzić przy świetle normalnym, sporządzasz mieszaninę o składzie:

roztwór *a*	5 cm³
roztwór *b*	50 cm³
roztwór *c*	75 cm³
woda	150 cm³

W roztworze tym umieszczasz papier, obrazem do góry, na okres 4–6 minut.

Efektowność zjawiska znikania obrazu jest wprost proporcjonalna do złożoności zachodzących wówczas procesów fizykochemicznych. Polegają one bowiem na:

- redukcji dwuchromianów,
- utlenieniu srebra,
- utworzeniu się bromku srebra.

Tworzące obraz na papierze cząstki metalicznego srebra katalizują rozkład dwuchromianu, w wyniku czego chrom znajdujący się na szóstym stopniu utlenienia w anionie $Cr_2O_7^{2-}$, redukuje się do trzeciego stopnia utlenienia. Jednocześnie srebro zostaje utlenione do jonów Ag^+. W obecności zawartych w roztworze anionów bromkowych Br^- powstaje nierozpuszczalny osad AgBr.

Idziemy dalej. W roztworze mamy również siarczan miedziowy, $CuSO_4$. Otóż część kationów Cu^{2+} w obecności jonów Ag^+ ulega redukcji do Cu^+ i tworzy z anionami Br^- bromek miedziawy, związek o wzorze CuBr. Uwolniona niejako w ten sposób równoważna ilość anionów SO_4^{2-} tworzy z kationami Ag^+ rozpuszczalny w wodzie Ag_2SO_4. W ostatecznym więc wyniku srebro metaliczne znika, jego część opuszcza żelatynę jako rozpuszczalny Ag_2SO_4, część zaś pozostaje w niej jako osad AgBr. Ale i na tym jeszcze nie koniec. Dla samej techniki bromolejowej najważniejsze są te niewidoczne procesy, które zachodzą podczas odbielania.

Jak pamiętasz, redukcja dwuchromianów z utworzeniem jonów Cr^{3+} zachodziła przy katalitycznym działaniu srebra metalicznego. Co więcej, intensywność procesu redukcji jest ściśle zależna od zawartości cząstek srebra w danej partii obrazu. Czyli, im obraz ciemniejszy, tym więcej na jego powierzchni zredukuje się dwuchromianu.

A co to znaczy „na jego powierzchni"?

Po prostu na powierzchni żelatyny, w której rozsiane są cząstki metalicznego srebra. Reszta jest już chyba jasna. Oto tworzące się związki Cr^{3+} tym silniej garbuje żelatynę, im więcej się ich wytworzy na danej powierzchni obrazu. Z kolei niezgarbowana żelatyna rozpuszcza się w wodzie, zaś zgarbowana – nie. Trzeba teraz tylko możliwie szybko usunąć z odbielonego papieru nalot bromku srebra, AgBr, bo inaczej pod wpływem światła ściemnieje. Bromek srebra usuwasz przez kąpiel w zwykłym utrwalaczu, czyli roztworze tiosiarczanu sodu. Ponieważ w procesie odbielania zachodzi wiele i to bardzo ważnych procesów, aby utrwalić je sobie w pamięci, dokonajmy małej powtórki.

W technice bromoleju wykorzystywana jest współpraca związków chromu ze srebrem. Co prawda srebro na tej współpracy wychodzi nie najlepiej, bo związki chromu, niczym agresywny sublokator, wygryzają właściciela lokalu, czyli powodują usunięcie srebra z emulsji. No, ale w wyniku tego procesu zachodzą doniosłe przemiany w samej żelatynie emulsji.

I tak, podczas odbielania obrazu, ilości powstającego Cr^{3+} są proporcjonalne do zawartości metalicznego srebra w warstwie emulsji. Jeżeli dodamy jeszcze, że jony Cr^{3+} działają garbująco na żelatynę, czyli zmniejszają jej rozpuszczalność w wodzie, wszystko staje się jasne. – Oto widoczny gołym okiem na papierze bromowym obraz srebrowy, po odbieleniu zamienił się w niewidoczny (utajony) obraz utworzony z części powierzchni żelatyny o różnej rozpuszczalności w wodzie.

Utrwalanie obrazu

Przed chwilą po raz pierwszy utrwaliłeś obraz srebrowy powstały na papierze bromowym. Proces ten polegał na rozpuszczeniu w roztworze tiosiarczanu sodu $Na_2S_2O_3$, nierozłożonego przez światło i niezredukowanego przez wywoływacz bromku srebra, AgBr. Tym samym, po utrwaleniu papier teoretycznie traci już bezpowrotnie swą światłoczułość.

Tak, ale tylko teoretycznie, bo w trakcie bielenia obrazu część metalicznego srebra przeszła w rozpuszczalny **siarczan Ag_2SO_4, część zaś w nierozpuszczalny ale za to światłoczuły osad bromku srebra AgBr.** Właśnie ten światłoczuły osad musisz teraz możliwie jak najszybciej usunąć z powierzchni papieru. W przeciwnym razie pod działaniem światła bromek srebra, AgBr, pocznie ciemnieć. Aby do tego nie dopuścić, po odbieleniu obrazu i bardzo dokładnym wypłukaniu papieru w wodzie, umieść go na 5 minut w utrwalaczu o składzie:

tiosiarczan sodu $Na_2S_2O_3$	10 g
siarczyn sodu Na_2SO_3	2 g
woda do objętości	100 cm^3

Jeżeli nie uda Ci się nabyć samego $Na_2S_2O_3$, to możesz w tym przypadku śmiało użyć znajdujący się w sprzedaży gotowy utrwalacz kwaśny.

Po 5 minutach utrwalania papier z utajonym obrazem wyjmujesz i płuczesz w wodzie bieżącej co najmniej 15 minut. Pamiętaj w tym momencie, że jeżeli chcesz uzyskać pozytywny wynik, to podanego czasu płukania nie wolno jest Ci skracać.

Nakładanie farby

Teoretycznie zaraz po drugim wywołaniu i wypłukaniu możesz już przystąpić do nakładania farby. Ale zalecam ostrożność, bo silnie spulchniona długotrwałym działaniem wody żelatyna emulsji jest bardzo delikatna, a więc nadzwyczaj wrażliwa na wszelkie uszkodzenia mechaniczne. Odporność żelatyny na uszkodzenia mechaniczne możesz wielokrotnie podnieść, jeżeli ją dokładnie wysuszysz, a dopiero bezpośrednio przed nakładaniem farby lekko nawilżysz. Radzę więc utrwalony i wypłukany, lecz niewidoczny jeszcze obraz na żelatynie wysuszyć. W tym celu papier, aby się niepofałdował, przypnij szpilkami lub pinezkami do deseczki i susz w temperaturze pokojowej przez 12 godzin.

Przystępując do nakładania farby, papier w celu nawilżenia umieść w kuwecie fotograficznej napełnionej wodą o temperaturze 20°C. Po 10 minutach papier wyjmij z kąpieli, połóż płasko na płytce szklanej, zbierz bibułą nadmiar wody i obejrzyj z boku powierzchnię żelatyny. 10-minutowa kąpiel powinna wywołać utworzenie się tzw. *reliefu,* czyli wklęsło-wypukłego rysunku-obrazu. Jeżeli rysunek taki zaobserwujesz, to możesz być dumny z dotychczasowych osiągnięć. Twoja praca nie poszła na marne, a pierwotny obraz srebrowy poprzez działanie związków chromu zamienił się w taką swoistą, bardzo subtelną płaskorzeźbę. Może się zdarzyć, że po 10-minutowym nawilżaniu relief nie stanie się widoczny. W takim przypadku nie załamuj się jeszcze i w akcie rozpaczy nie niszcz papieru. Umieść go ponownie na 5 minut w wodzie o temperaturze 25°C. Jeżeli i to nie pomoże, podnieś temperaturę wody o 5° (czyli do 30°C) i kąp przez następne 5 minut.

Uwaga: zrezygnować z dalszej akcji ratowniczej powinieneś dopiero wówczas, gdy temperatura wody osiągnie 35°C. Wyższej temperatury żelatyna już nie wytrzyma. Skoro uzyskasz upragniony relief, papier z obrazem zanurz do naczynia z wodą możliwie jak najzimniejszą. Taka zimna kąpiel doskonale zrobi spulchnionej i rozpływającej się już żelatynie.

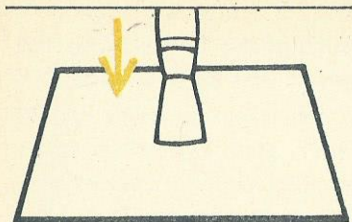
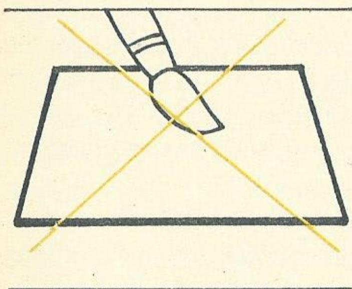
Papier z ponownie stwardniałą żelatyną kładziesz płasko na szybie szklanej i bibułą lub miekką szmatką lnianą zbierasz nadmiar wody. Oczywiście nie może być mowy o jakimkolwiek tarciu. Bibułę, najlepiej filtracyjną, lub szmatkę po prostu kładziesz lekko na powierzchni żelatyny.

Teraz już wreszcie możesz przystąpić do nakładania farby. Wyłaniają się tu od razu dwa zasadnicze problemy: samej farby i narzędzi do jej rozprowadzenia.

Zacznijmy od farby. Do naszych celów można użyć:
- artystyczne farby olejne,
- farby poligraficzne.

Pierwsze z nich, sprzedawane w tubach, używane są przez malarzy artystów. Drugie natomiast, stosowane w litografii, do powielaczy czy druku offsetowego, pakowane są zazwyczaj w różnej wielkości puszki. Posiadaną farbę rozcierasz gumowym wałkiem na płytce szklanej, po czym przystępujesz do nakładania jej na żelatynę.

Najpierw jeszcze sprawa narzędzi do nakładania farby. Musisz dysponować co najmniej dwoma pędzlami. – Jeden duży i twardy, zaś drugi mały i miękki. Oba pędzle muszą być prosto lub ukośnie ścięte tak, aby mogły równocześnie dotykać końcami włosów możliwie dużej powierzchni żelatyny. Dlatego

też z góry uprzedzam, że do omawianego celu całkowicie bezużyteczne są doskonałe skądinąd pędzelki do akwarel oraz wszystkie im podobne, zakończone wysmukło lub w kształcie kropelki cieczy. Krótko mówiąc, radzę zaopatrzyć się w zwykłe płaskie pędzle stosowane do farb olejnych.

A teraz uwaga: podczas nakładania farby na żelatynę nie wolno jest wykonywać pędzlem ruchów wzdłuż powierzchni żelatyny, czyli ruchów takich, jakimi zwykle nakładamy farby olejne. I to jest bardzo ważne. Ty musisz postępować inaczej, to znaczy musisz nanosić farbę za pomocą krótkich pionowych uderzeń pędzla. A więc po dokładnym roztarciu farby na płytce, ujmujesz trzonek pędzla dwoma palcami, po czym z wysokości 10–15 cm opuszczasz pionowo pędzel na płytkę. Podczas takiego uderzenia farbą zostaje pokryta tylko czołowa powierzchnia pędzla. Następnie pędzel przenosisz na żelatynę i stukasz lekko pionowo trzymanym pędzlem w jej powierzchnię. Tego rodzaju nanoszenie farby przez stukanie nosi nazwę „obtupywania".

Oczywiście, że od samego sposobu przeprowadzenia nakładania farby w decydującej mierze zależy teraz jakość powstającego obrazu czy rysunku. Jasne, że ma to doniosłe znaczenie dla fotografików reprodukujących tą metodą obrazy o walorach artystycznych. Ponieważ my już z samego założenia nie możemy mieć pretensji ani wygórowanych ambicji artystycznych, musimy poprzestać na sprawach podstawowych, najważniejszych. A więc w pierwszym etapie „obtupywania" uderzenia pędzla muszą być bardzo lekkie. Z chwilą gdy już cała powierzchnia żelatyny pokryta zostanie cieniuteńką warstewką farby, zmieniasz nieco technikę pracy. Mianowicie w chwili gdy podczas uderzenia czołowa powierzchnia pędzla dotknie już powierzchni żelatyny, wykonujesz bardzo krótki 2–3 mm ruch poziomy. Oczywiście ten ruch poziomy pędzla po powierzchni żelatyny musi być bardzo delikatny, gdyż inaczej ją uszkodzisz.

I jeszcze jedna bardzo ważna sprawa. Farbę możesz nakładać jedynie na żelatynę wilgotną. Skoro więc „obtupywanie" będzie trwało długo, część powierzchni żelatyny może już nadmiernie wyschnąć. W takim przypadku kładziesz na nią arkusz wilgotnej bibuły i pozostawiasz go przez 10–15 minut.

Ostatecznym rezultatem Twych poczynań będzie obraz lub rysunek utworzony przez farbę na żelatynie. Obraz bądź rysunek taki możesz wysuszyć i pozostawić, lub też możesz go odbić na odpowiednim papierze.

Wykonanie przetłoku

Przetłokiem nazywamy przeniesienie obrazu utworzonego przez farbę z żelatyny na odpowiedni papier. Odpowiedni do naszych celów jest niezbyt szorstki papier rysunkowy lub papier do akwarel. Możesz również, jeżeli reprodukujesz stare

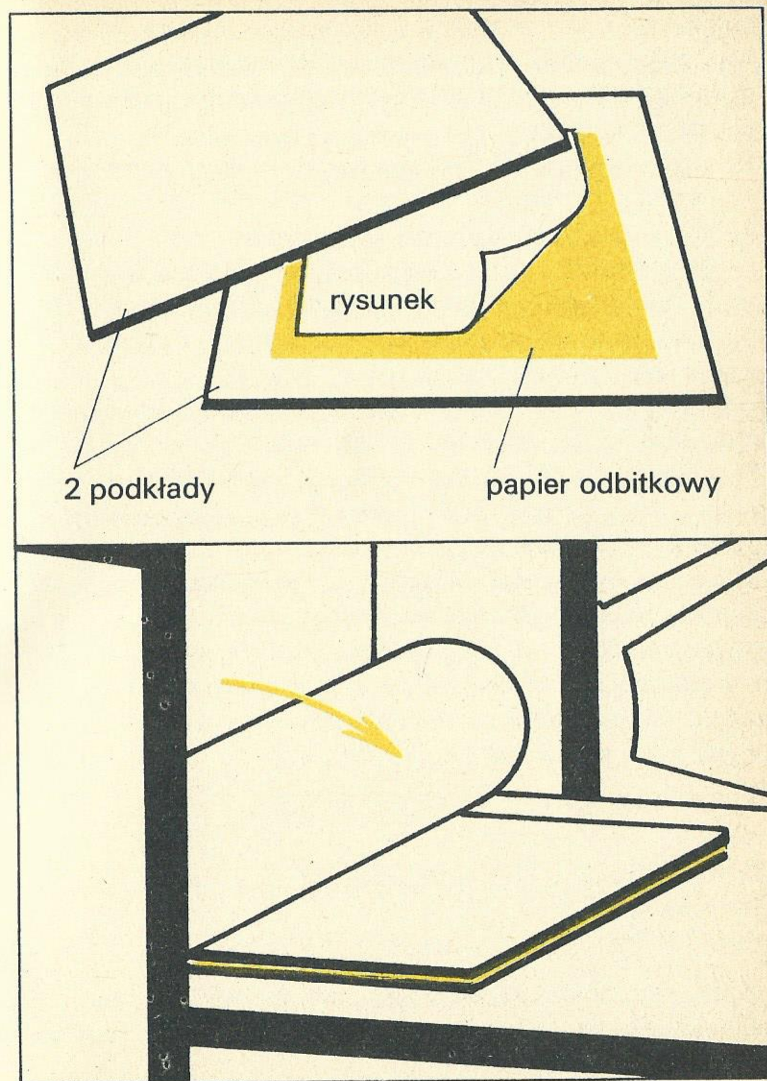
sztychy, użyć tzw. papier czerpany. Arkusz papieru, na który masz zamiar przetłoczyć obraz, musi być większy od papieru z rysunkiem. Teraz przygotuj dwa tzw. podkłady. Każdy z podkładów składa się, kolejno licząc od dołu, z:

- jednego arkusza tektury grubej;
- 3–4 arkuszy bibuły;
- jednego arkusza tektury cienkiej.

Na jednym z takich podkładów umieść papier do przenoszenia obrazu. Papier do przeniesienia obrazu lekko nawilż, po czym bardzo ostrożnie połóż na nim papier z rysunkiem skierowanym ku dołowi. Teraz z kolei kładziesz drugi podkład tekturą ku górze, po czym całość musisz możliwie silnie ścisnąć.

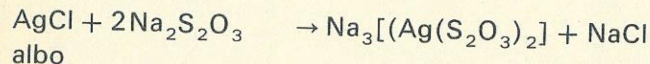
Ponieważ na pewno nie dysponujesz odpowiednią prasą, przypominam, że możesz ją zastąpić sprawną wyżymaczką do bielizny. Chodzi mianowicie o to, aby pod silnym naciskiem gumowych walców farba z obrazu żelatynowego przeszła, a ściślej – została przetłoczona na papier. Stąd też pochodzi i nazwa samego procesu – przetłaczanie. Po nawilżeniu i ponownym pokryciu farbą, możesz powtórzyć przetłaczanie obrazu.

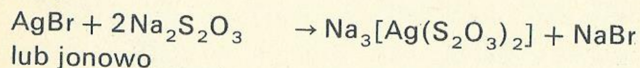
Jeżeli obraz na żelatynie został wykonany prawidłowo, a podczas nakładania farby i przetłaczania pracujesz odpowiednio starannie i delikatnie, to możesz się pokusić o wykonanie z jednego papieru 4–5 „odbitek" przetłoku. A więc po długich zmaganiach jesteśmy u celu. – Oto wykonane aparatem fotograficznym zdjęcie sztychu, starego rysunku czy rzeźby, poprzez obraz srebrowy zostało zamienione na rodzaj pieczątki żelatynowej, z której farbą wykonałeś przetłok na papierze swego abażuru. Jeżeli do jego wykonania użyłeś papier

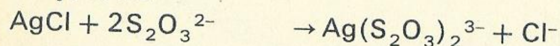


czerpany, to dawny sztych czy miedzioryt będzie się prezentował bardzo okazale. Na początku pytałeś się, skąd taka dziwna nazwa techniki – bromolej. Teraz już jest ona dla Ciebie zupełnie zrozumiała, prawda?
Swoją drogą bardzo jestem ciekaw, jaki to motyw wybierzesz w pierwszym doświadczeniu z techniką bromolejową.
Ale Ty, widzę, myślami jesteś gdzie indziej.
– *Nie rozumiem* – mówisz – *niejasny jest dla mnie mechanizm utrwalania emulsji srebrowych w roztworach tiosarczanu sodu. Zwłaszcza, że raz musiał on być czysty, bez dodatków, a drugi raz z dodatkami.*

Zacznijmy od sprawy najważniejszej, od samego mechanizmu reakcji halogenków srebra z tiosiarczanem sodu $Na_2S_2O_3$. Pamiętasz przecież jeszcze, że **halogenki srebra**, a więc chlorek AgCl, bromek AgBr i jodek AgI, są w wodzie praktycznie nierozpuszczalne. I to nie tylko w wodzie. Dosłownie ze świeczką trzeba szukać związków rozpuszczających halogenki srebra bez rozkładu. Jednym z takich związków jest właśnie tiosiarczan sodu $Na_2S_2O_3$. Wodne roztwory tej bezbarwnej krystalicznej soli szybko i skutecznie rozpuszczają halogenki srebra, tworząc przy tym sole podwójne.
A oto zapis takich reakcji:


$AgCl + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_3[(Ag(S_2O_3)_2] + NaCl$
albo

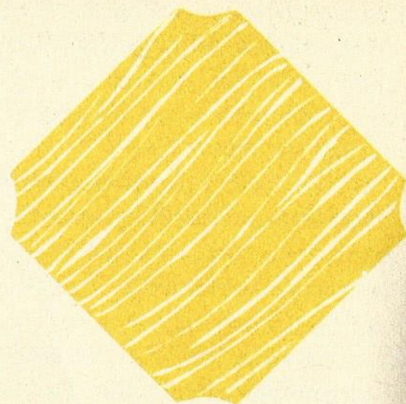

$AgBr + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaBr$
lub jonowo


$AgCl + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow Ag(S_2O_3)_2^{3-} + Cl^-$

Natomiast dodatek zakwaszający, jaki jest wprowadzony do handlowego utrwalacza, a więc tiosiarczanu sodu, zupełnie

nie bierze udziału w reakcji rozpuszczania halogenków srebra. Rola środka zakwaszającego, którym jest zwykle kwaśny siarczyn sodu $NaHSO_3$, polega jedynie na utrzymaniu odpowiedniej kwasowości roztworu, dzięki czemu roztwory utrwalacza są o wiele trwalsze i nie ulegają rozkładowi pod wpływem działania tlenu.

W niektórych przypadkach silna kwasowość środowiska, wywołana obecnością kwaśnego siarczynu sodu $NaHSO_3$, szkodzi emulsjom chromianowym. Dlatego też, jak już zaznaczałem, w niektórych przypadkach jako utrwalacz musisz koniecznie stosować sam czysty tiosiarczan sodu $Na_2S_2O_3$. Sprawę mechanizmu działania utrwalacza uważam w tym momencie za wyjaśnioną. Teraz naprawdę trzeba już powrócić do motywu czy rysunku, który chcesz wybrać do doświadczeń z bromolejem.



OBRAZY NA DREWNIE 6

Nadszedł więc czas, kiedy wreszcie zaczną rentować Twoje inwestycje. Dotychczas mniej lub bardziej ochoczo inwestowałeś sporo czasu, energii, odczynników i cierpliwości w poznanie tajników różnych procesów światłoczułych. Były to tzw. guma, pigment, bromolej. Przy omawianiu każdej z tych technik wspominałem, iż w przyszłości przyda się nam ona do wykonania obrazów na różnych podłożach nietypowych, jak metal, porcelana, szkło czy drewno. O właśnie – drewno. Tworzywo dziś tak modne, które po wielu latach pozornego zapomnienia przeżywa właśnie swój renesans. Dlatego też wraz z powrotem mody na drewno istnieje powa-

żne zapotrzebowanie na wszelkie metody jego zdobienia. Jedną z nich jest godna nas chemików metoda fotochemiczna, czyli krótko mówiąc, metoda wykonywania obrazków na drewnie.

Pytasz: – *Gdzie i kiedy można taką technikę zastosować?*

Oto moje propozycje:

– na ukośnie ukrajanym z gałęzi brzozowej plastrze drewna wykonać możesz podobiznę matki kolegi, czy aktualnej sympatii;

– na deseczkach, które dziś czasem zastępują talerze, możesz wykonać rysunki np. herbów miast, deseni ludowych figurek, jak łowickie wycinanki, kurpiowskie leluje czy góralskie szarotki. Zresztą mój kochany, po co ja mam się wysilać na dalsze wyliczanie. Znam Ciebie na tyle, że wiem, ile masz pomysłów. Dlatego sprawę samego przedmiotu drewnianego i motywu ozdobnego pozostawiam już całkowicie Twojej inwencji.

Nagroda dla wytrwałych

Byłeś wytrwały. Dlatego dobrnąłeś aż do tego miejsca doświadczeń fotochemicznych i właśnie teraz zabierasz się do wykonania obrazu na drewnie metodą fotograficzną.

Metoda ta polega na:

– odpowiednim mechanicznym przygotowaniu powierzchni drewna,

– odpowiednim spreparowaniu powierzchni drewna,

– przeniesieniu na tak przygotowaną powierzchnię obrazu przy zastosowaniu techniki pigmentowej.

No i teraz już wszystko jasne. Mechaniczne i chemiczne przygotowanie powierzchni drewna, to dla nas – pestka. Jeśli więc masz opanowaną technikę pigmentową, to tak prawie, jakby już na stole leżało 6 sztuk estetycznych deseczek zdobionych rysunkiem kwiatów, koni, psów, a może ryb. Nieco gorzej poczują się Ci Twoi koledzy, którzy poprzednie rozdziały czytali po łebkach i nie „shańbili się" samodzielnym wykonaniem fotografii metodą pigmentu.

Powiem im w tym momencie otwarcie: – Kochani, na powtórkę i uzupełnienie wiadomości nie jest nigdy za późno, ale uprzedzam lojalnie – bez opanowania techniki pigmentu nie ma mowy o fotografii na innych nietypowych podłożach, a więc drewnie, tworzywach sztucznych, metalach, szkle, ceramice.

Mechaniczne przygotowanie powierzchni drewna

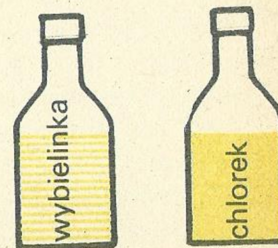
Zgodnie z naszą dewizą, że jesteśmy chemikami eksperymentatorami, a nie artystami fotografikami, musimy z góry założyć pewien poziom naszych fotografii, który, szczególnie na początku, nie może mieć zbyt wysokich aspiracji.

Najlepiej prezentują się fotografie o obrazie ciemnym, silnie kontrastowym, wykonane na drewnie możliwie jasnym, lub przeciwnie – fotografie jasne na drewnie bardzo ciemnym. Ponieważ nie zawsze udaje Ci się zdobyć odpowiednio jasne gatunki drewna, np. drewno lipowe czy grabowe, przypominam, że tworzywo to daje się zupełnie łatwo bielić. Tak, dosłownie bielić, podobnie jak bieli się tkaniny, bieliznę pościelową. Najbardziej rozpowszechnionym sposobem bielenia

drewna jest stosowanie roztworów kwaśnego szczawianu potasu, czyli popularnie mówiąc – soli szczawikowej, albo kwasu szczawiowego, który jest kwasem słabym. Można również bielić rozcieńczonym kwasem solnym. Z równym skutkiem można użyć do tego celu 5 % kwas siarkowy, jak również rozcieńczony kwas octowy, a więc 10 % spożywczy kwas octowy.

Innym dobrym środkiem wybielającym jest 2–3 % woda utleniona. Wodę utlenioną musisz nanosić specjalnym pędzlem z tworzywa sztucznego, powtarzając tę czynność kilkakrotnie, lecz po odczekaniu za każdym razem aż powierzchnia wyschnie. Następną czynnością, zupełnie niezbędną, jest gruntowne zmycie powierzchni drewna czystą wodą. Pamiętaj, że woda utleniona działa żrąco na skórę, radzę więc przy tej czynności chronić ręce, pracując np. w rękawiczkach gumowych.

I wreszcie jeszcze jeden „ostry", ale za to bardzo skuteczny sposób bielenia. – Drewno umieszcza się na 30–40 minut w roztworze zawierającym w 1 dm³ wody 40 g, tj. 1 paczuszkę tzw. „chlorku" do bielizny oraz 25 g **węglanu sodu Na_2CO_3**, lub też w roztworze wykonanym z 250 cm³ wody i 1 butelki „Wybielinki". Po wybieleniu drewna w takim roztworze, w celu neutralizacji oraz rozłożenia chloru, drewno musisz jeszcze wykąpać przez 10 minut w 2 % wodnym roztworze kwasu siarkowego. Potem bielutkie już drewno trzeba powoli, ale to bardzo powoli i ostrożnie suszyć. Suszenie w temperaturze 50–



–70°C doprowadzi nieuchronnie do spaczenia się i pękania. Drewno trzeba suszyć w temperaturze 20–30°C przez 8–10 dni, przy czym musi być ono silnie ściśnięte, aby nie dopuścić do jego deformacji.

Teraz musisz zapamiętać, że nakładanie obrazu powinno być czynnością finalną, czyli do nakładania obrazu przedmiot drewniany powinien już być całkowicie wykończony. Oznacza to, że przeznaczone do zdobienia metodą fotochemiczną deseczki czy plasterki brzozowe muszą już mieć nadany kształt i być obrobione mechanicznie.

Przejdę teraz do sprawy samej powierzchni drewna. A więc, przeznaczona do zdobienia powierzchnia drewnianego przedmiotu musi być większa od powierzchni, jaką zajmie fotografia. Inaczej mówiąc – przyszłej fotografii musisz zapewnić odpowiednie szerokie marginesy. Powierzchnia, na której chcesz wykonać fotografię, musi być zupełnie gładka i czysta. Dlatego, jeżeli zachodzi potrzeba, pory i szczeliny trzeba zaszpachlować. Powierzchnie zaszpachlowane, suchego już drewna, czyścisz początkowo gruboziarnistym, a następnie drobnoziarnistym papierem ścienym. Ponieważ w następnej fazie cały przedmiot drewniany będzie długo moczony w wodzie, teraz, aby zmniejszyć jego nasiąkliwość, stronę tylną i boki pokrywamy wodoodpornym lakierem bezbarwnym.

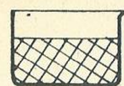
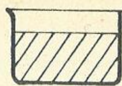
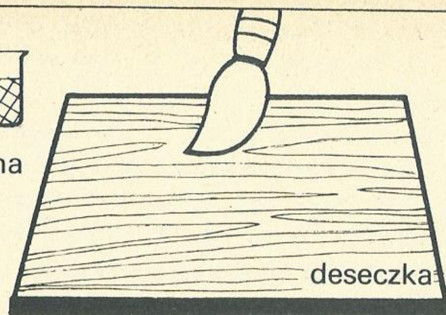
Preparowanie powierzchni i przenoszenie obrazu

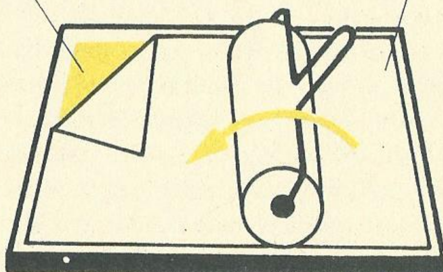
Po wyszlifowaniu grubo, a następnie drobnoziarnistym papierem ściernym i zabezpieczeniu tyłu i boków, przeznaczoną do przeniesienia obrazu powierzchnię drewna dokładnie oczyść z pyłu i wtedy przystąp do jej preparowania.

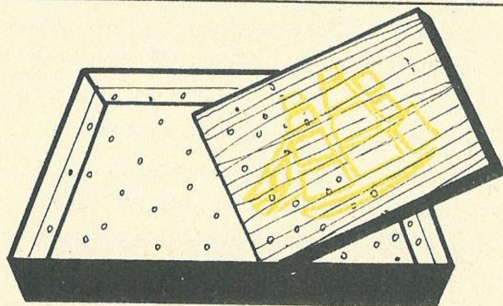
Sporządź wodny 10% roztwór żelatyny i powlecz nim dwukrotnie w odstępach 6-godzinnych powierzchnię drewna. Teraz żelatynę zgarbuj, powlekając 5% wodnym roztworem formaliny. Co? Pytasz, czy czynność tę trzeba wykonywać przy świetle pomarańczowym?

Ależ nie. Sama czysta żelatyna nie jest przecież światłoczuła. Nakładasz ją na drewno po to, aby umożliwić dokładne związanie się obrazu pigmentowego z drewnem. O tym, z czego i jak wykonać metodą fotochemiczną obraz pigmentowy, mówiliśmy dokładniej w rozdziale czwartym. Cała, właściwie jedyna różnica w postępowaniu, polega na tym, że zamiast papieru, na który poprzednio przenosiłeś obraz pigmentowy, teraz masz do czynienia z drewnem. Po dokładnym dociśnięciu do siebie obu powierzchni, usunięciu bibułą nadmiaru wody, drewno kładziesz do wyschnięcia. Po odpadnięciu papieru, przeniesiony na drewno obraz garbujesz w kąpieli zawierającej na 100 cm^3 roztworu 5 g siarczanu chromowo-amonowego – $NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Gdy obraz już całkowicie wyschnie, co trwa mniej więcej 24 godziny, musisz go koniecznie wzmocnić i uodpornić na uszkodzenia mechaniczne. Możesz tego dokonać dwiema metodami.

Metoda pierwsza polega na powleczeniu obrazu i drewna politurą, czyli alkoholowym roztworem jasnego szelaku. Taki stopień zabezpieczenia jest wystarczający dla przedmiotów

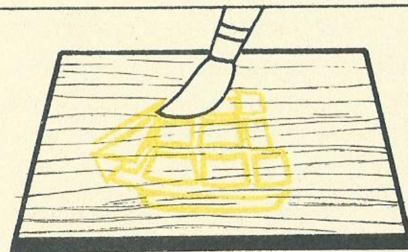
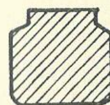
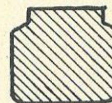
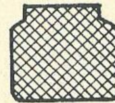








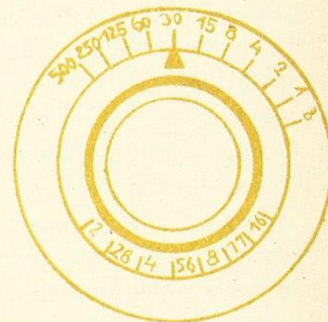
o przeznaczeniu czysto dekoracyjnym, np. fotografii w medalionie z krążka brzozowego.

Metoda druga jest nieco bardziej uciążliwa, ale za to przedmioty z utrwaloną fotografią spełniać mogą funkcje użytkowe, a więc np. owych deseczek stołowych zastępujących talerzyki. Aby tego dokonać, obraz na drewnie pokrywasz dwukrotnie w odstępach 30 minutowych, bezbarwnym lakierem nitro. Jeśli lakieru takiego nie masz to możesz użyć zwykły lakier do włosów. Teraz, po takim dwukrotnym zabezpieczeniu obrazu, wskazane jest powlec go wraz z drewnem chemoutwardzalnym lakierem *Chemosil*. Jest to lakier dwuskładnikowy. Bezpośrednio przed użyciem właściwą żywicę miesza się dokładnie z katalizatorem w naczyniu niemetalowym. Już po 30–40 minutach lakier całkowicie wysycha i powłoka staje się twarda, szklista i przezroczysta. Powłoka z *Chemosilu* jest całkowicie wodoodporna, wytrzymała na większość urazów mechanicznych i nietoksyczna.

Dziwisz się:

– *A dlaczego radzi mi Pan stosowanie aż dwóch rodzajów lakierów?* Chętnie Ci to wyjaśnię. – Lakier chemoutwardzalny, *Chemosil*, daje powłoki bardzo twarde i wytrzymałe, ale w stanie płynnym odznacza się silnie kwaśnym odczynem. Właśnie ten silnie kwaśny odczyn mógłby całkowicie zniszczyć Twój pigmentowy obraz. Nie zapominaj, że utworzony jest on właśnie z ziaren pigmentów, a te substancje są z zasady wrażliwe na kwasowość środowiska. Natomiast pokrycie obrazu lakierem nitrocelulozowym stanowi warstewkę izolacyjną, która chroni pigment przed atakami lakieru *Chemosil* o odczynie kwaśnym.



ZDOBIENIE METALI PO RAZ PIERWSZY 7

Tak więc przyszła kolej na zdobienie metali. W związku z tym zajmiemy się teraz obrazami i rysunkami właśnie na metalach. Poza ciekawostką laboratoryjną, technika ta ma wiele konkretnych i ważnych zastosowań, jak chociażby wykonywanie tzw. tabliczek znamionowych, skal, napisów, płyt czołowych przyrządów, różnych ozdobnych napisów itp. Poszczególne metale, srebrzyste aluminium, czerwona miedź, czy żółtawy mosiądz, stanowić mogą doskonałe podłoża, na których wytwarzane są najróżniejsze rysunki i obrazy. Widzę, że kiwasz głową i o coś się chcesz spytać. Więc słucham, mów.

– *Kiedy i do czego może się nam przydać taka technika?*

Ogólnie biorąc – i do celów zdobniczych i do celów technicznych. I tak np. na ładnie obrobionej i oprawionej płycie miedzianej możesz wykonać kopię jakiegoś starego sztychu, np. fregaty, rycerza, miasta, a na płycie aluminiowej czy metalowej tacce – barwny rysunek. Z kolei techniczne zastosowanie fotografii na metalach, to będzie otrzymywanie skal, napisów, tabliczek znamionowych itd.

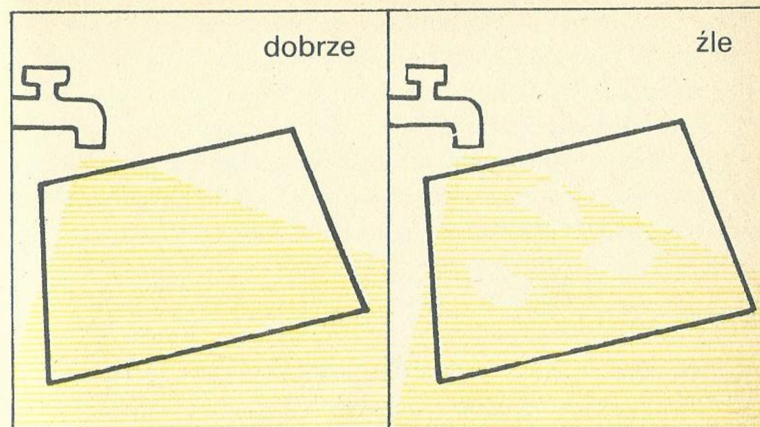
Zgodnie z naszą zasadą, że nie mamy zamiaru konkurować z fotografikami, celowo pomijamy słowo „fotograficzne", bo kojarzy się ono przede wszystkim z określonymi walorami artystycznymi. Takich aspiracji nie mamy, ponieważ naszym głównym celem jest strona chemiczna zjawiska i procesów, jak też i ich praktyczne wykorzystanie. Dlatego to ograniczamy się do rysunków i obrazów.

Istnieją dwie zasadnicze techniki umożliwiające wytwarzanie obrazów czy rysunków na metalach. Z uwagi na sam sposób postępowania, dzielimy je w ten sposób:

– przenoszenie obrazu pigmentowego na metal;
– wytwarzanie obrazu bezpośrednio na metalu.

Metoda pierwsza

Tak, tak – Metoda pierwsza to nic innego, jak metoda poznana w rozdziale poświęconym technice pigmentu. Jeśli więc technikę tę już nieco zapomniałeś, to przeczytaj jeszcze raz powoli tamten rozdział. Wspólnie poświęcimy czas wyłącznie wskazówkom czym i jak należy preparować powierzchnie metali przed przenoszeniem na nie pigmentowych obrazów i rysunków.



A więc, niezależnie od rodzaju użytego metalu, jego powierzchnia musi być zupełnie gładka, czysta i odpowiednio spreparowana. Oznacza to po pierwsze konieczność bardzo starannego oczyszczenia, mechanicznego wyszlifowania grubo, a następnie drobnoziarnistym papierem ściernym, po czym dokładnego wypolerowania. Pamiętaj, że wszelkiego rodzaju wżery i rysy szpecić będą bardzo przyszły obraz czy rysunek. Po wyszlifowaniu i wypolerowaniu (najlepiej się do tego celu nadaje zielona lub czerwona pasta polerownicza), powierzchnię metalu trzeba odtłuścić. Wykonaj to za pomocą acetonu, a następnie gorącej wody, szczotki i detergentu, np. płynu Antek. Skoro woda całkowicie, ale tak naprawdę całkowicie i równomiernie zwilży już powierzchnię metalu, możesz uznać, iż jest ona dostatecznie odtłuszczona. Jeśli jednak film wodny ulega rozrywaniu i pojawiają się miejsca niezwilżone, świadczy to o złym, niedostatecznym, jeszcze odtłuszczeniu.

Taka powierzchnia nie nadaje się jeszcze do przenoszenia obrazu. W tym miejscu przypominam, żebyś odtłuszczonych powierzchni nie dotykał już palcami, bo skóra jest zawsze mniej czy więcej tłusta.

Gdy Twoim podłożem ma być aluminium, wówczas po odtłuszczeniu i wysuszeniu, powierzchnię przeznaczoną do przeniesienia obrazu powlecz roztworem o składzie:

woda destylowana	150 cm^3
cukier spożywczy	80 g.

Natomiast powierzchnię stali nierdzewnej (zwykłej nie należy stosować), mosiądzu, miedzi czy brązu, po odtłuszczeniu acetonem przetrzyj dokładnie papką uzyskaną z zarobienia drobnoprzesianej kredy alkoholem etylowym. (Zamiast kredy możesz użyć pasty do zębów.) Po dokładnym opłukaniu wodą, powierzchnie metali powlecz za pomocą pędzla roztworem o składzie:

woda destylowana	100 cm^3
żelatyna	4 g.

Na tak przygotowane podłoże metalowe, w sposób Ci już znany przenieś poprzednio wykonany obraz pigmentowy. Po wyschnięciu, w celu utrwalenia obrazu, powleka się go bezbarwnym lakierem caponowym lub dostępnym w handlu bezbarwnym lakierem epoksydowym. Zaletą tego ostatniego lakieru jest całkowita wodo- i chemoodporność bardzo twardej i mechanicznie wytrzymałej powłoki. Niestety nie można, z uwagi na silnie kwaśny odczyn utwardzacza, stosować do zabezpieczenia rysunków na metalach doskonałego do innych celów lakieru chemoutwardzalnego – *Chemosil.*

Metoda druga, to już wyższa szkoła jazdy

Druga metoda uzyskiwania rysunków czy obrazów na metalach, jest bezpośrednia. Oznacza to, że na danej powierzchni metalu, bez potrzeby przenoszenia obrazu pigmentowego metodą fotochemiczną, obraz czy rysunek wytwarzamy bezpośrednio. Podskoczyłeś niemal do sufitu z radości na wieść o sposobie bezpośrednim. Muszę jednak ostudzić trochę Twój entuzjazm. Wiem, że samo wytwarzanie, a dalej i przenoszenie obrazów pigmentowych nie jest wcale łatwe, ani proste. Przy metodzie bezpośredniej też będą trudności i kłopoty, tyle, że nieco innego rodzaju. Bo i tu także nic nie ma za darmo.

Tabliczki znamionowe

Jako pierwsze praktyczne zastosowanie chromianowej techniki bezpośredniego wytwarzania rysunków na metalach, omówimy wykonywanie tzw. tabliczek znamionowych. Są to zwykle prostokątne blaszki z czarnymi napisami i jasnym tłem lub odwrotnie, które przymocowywane są do silników, maszyn, mebli i wielu innych wyrobów, a zawierają ich charakterystykę lub dane inwentarzowe.

Fotochemia

W Twoich amatorskich warunkach najlepszym podłożem do tego celu jest blacha cynkowa lub stalowa cynkowana. Po dokładnym wypolerowaniu i odtłuszczeniu, blachę pokrywa się światłoczułą emulsją białkowochromianową. W tym celu przyrządzenia tej emulsji, wykonaj roztwór o następującym składzie:

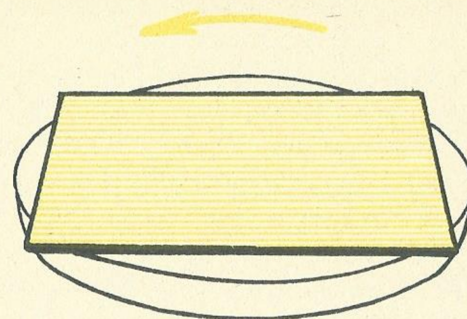
woda destylowana 100 cm^3
dwuchromian amonu $(NH_4)_2Cr_2O_7$ 5 g

Po rozpuszczeniu dwuchromianu, do roztworu dodawaj po kropli 5 % roztwór amoniaku, aż do wystąpienia żółtego zabarwienia. Świeże białka jaj kurzych ubij na pianę. Pianę pozostaw przez 6 godzin i po tym czasie zlej zebrany na dnie płyn, który zawiera głównie albuminę, i zmieszaj go 1:1 z roztworem dwuchromianu amonu. Czynność tę musisz przeprowadzić w pomieszczeniu zaciemnionym przy świetle pomarańczowym.

Po sklarowaniu emulsji, (czyli po usunięciu pęcherzy powietrza) oblewasz nią blachy cynkowe, podsuszasz na powietrzu i dosuszasz na wirówce. Przypuszczasz, że moje polecenie jest niewykonalne? Nic podobnego.

Otóż dobrym sposobem suszenia, jest suszenie na tarczy wirującej. Ty do swoich prac możesz z powodzeniem wykorzystać adapter. Na tarczę nałóż tyle przedziurawionych w środku krążków kartonowych, aby wyrównaniu uległa powierzchnia dookoła trzpienia. Na takim urządzeniu, zwanym wirówką, umieszcza się płytę oblaną emulsją i włącza silniczek. Ciekła emulsja rozłoży się wtedy równomiernie na całej powierzchni płyty, jednak przeważnie utworzy na narożach niewielkie nadlewy. Ponieważ tworzenie się nadlewów w praktyce amatorskiej jest trudne do uniknięcia, przeto płytę wykonaj o nieco większych wymiarach, tak aby umieścić obraz na środku płyty, a następnie brzegi jej obciąć.

Nie muszę Ci chyba przypominać, że oblewanie, a tym bardziej suszenie, musi się odbywać przy świetle pomarańczowym, prawda? Na tak przygotowane blachy kopiujesz stykowo pozytyw rysunku. Oznacza to, że rysunek Twój ma być



adapter

czarny, a tło przezroczyste, białe, czyli przepuszczające światło. Pod wpływem światła następuje zgarbowanie białka, co oznacza – jak wiesz – utratę rozpuszczalności. Naświetlania wykonaj najlepiej na słońcu. Radzę Ci naświetlać przez 30–40 minut.

Chciałeś już przystąpić do wywoływania? Chwileczkę, po skopiowaniu rysunku płytę pokryj za pomocą wałka gumowego równą warstwą tłustej farby. Twoja farba powinna się składać z:

10 g asfaltu, paku lub lepiku,
16 g wosku pszczelego.

Składniki te stop razem i dodaj 3 cm^3 oczyszczonej terpentyny oraz 40 g farby drukarskiej, litograficznej lub powielaczowej. Po dokładnym wymieszaniu na gorąco farbę ostudź i pokryj nią naświetloną płytę cynkową. Jesteś zdziwiony i rozczarowany. Pomrukujesz nawet pod nosem:

– Też mi metoda bezpośrednia.

Zamiast narzekać, co potrafi każdy, lepiej wyjaśnijmy sobie, po co powierzchnię naświetlonej emulsji pokrywaliśmy warstewką tłustej farby.

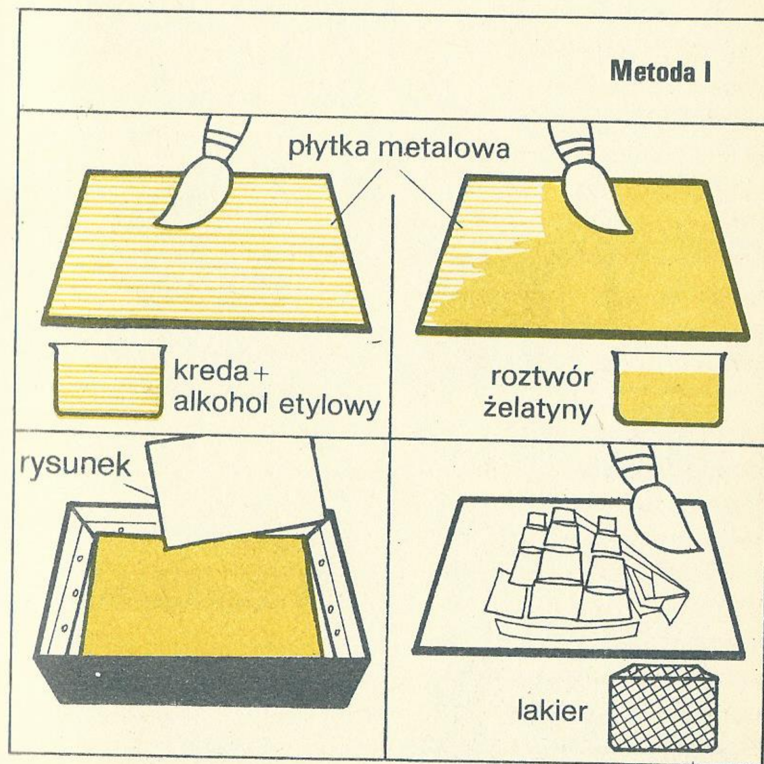
Rolę farby można tu porównać do roli lepu na muchy. Tak jak lep swym zapachem wabi muchy, a potem więzi je na swej powierzchni, tak też i warstewka farby w przyszłości zatrzyma na swojej powierzchni cząstki substancji tworzącej albo obraz albo tło tabliczki. Wszystko zresztą samo się zaraz wyjaśni w trakcie wywoływania.

A więc w celu wywołania płytę zanurz do zimnej wody i powierzchnię pokrytą farbą lekko, ale powtarzam, lekko, pocieraj miękkim zwitkiem waty.

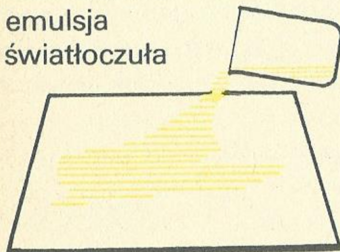
W miejscach nienaświetlonych niezgarbowana emulsja rozpuszcza się w wodzie. Ponieważ do kopiowania stosowałeś pozytyw, wypłukaniu ulegnie więc jedynie nienaświetlony rysunek, bo w tych miejscach emulsję osłaniały przed światłem czarne linie rysunku. Następnie płytę wysusz, po czym napyl bardzo drobno sproszkowaną żywicą, np. kalafonią, albo asfaltem. Warstwa proszku osiada tylko w miejscach odsłoniętych, to jest tych, z których podczas wywoływania usunąłeś emulsję. W końcu przez ogrzewanie stop proszek, którym napyliłeś płytkę.

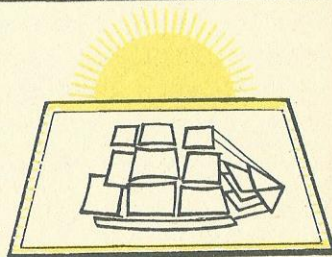
W ten sposób powstał właściwy obraz czy rysunek utworzony z wtopionej żywicy. Następnie drogą usunięcia reszty zgarbowanej emulsji w alkalicznej kąpieli wodnej (to znaczy w wodzie zawierającej 5 g Na_2CO_3 w 100 cm^3) otrzymasz na jasnym tle rysunek utrwalony asfaltem lub żywicą. Możesz postąpić jednak jeszcze inaczej. Mianowicie, na płytce pokrytej emulsją chromianową kopiuj nie diapozytyw, lecz negatyw rysunku. Następnie pokryj go tłustą farbą i wywołuj w wodzie.

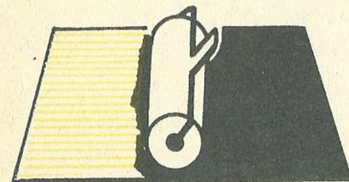
Tym razem tło ulegnie rozpuszczeniu, a rysunek nie. Przez napylanie asfaltem lub żywicą i jej stopienie, uzyskasz ciemne tło. Zmyj resztę emulsji i miejsca odsłonięte, czyli rysunek, pokryj galwanicznie np. miedzią lub zabarw cynk chemicznie. Następnie asfalt rozpuść terpentyną lub naftą, i barwny rysunek jest gotowy. Schematy postępowania w obu przypadkach znajdziesz na rysunku poniżej.

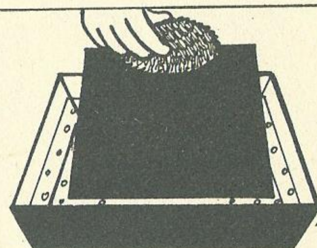


Metoda II

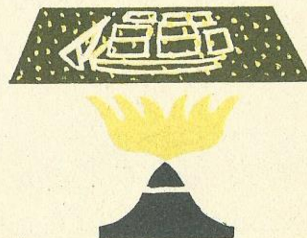


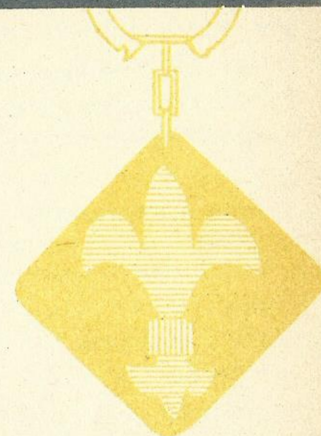












ZDOBIENIE METALI PO RAZ DRUGI 8

Znasz już metodę otrzymywania obrazów i rysunków na metalach przy zastosowaniu techniki pigmentowej. Omówiliśmy tę prostą metodę wykonywania tzw. tabliczek znamionowych. Teraz przychodzi już pora na trudniejsze ale bardzo efektowne, nazwijmy to wręcz klasyczne, metody bezpośredniego wytwarzania rysunków i obrazów na metalach.

W przeciwieństwie do wszystkich technik dotychczas opisywanych w rozdziale 7, ta którą zaraz poznasz, pozwala nie tylko wykonać na metalu wierną kopię rysunku czy obrazu, ale również nadać jej plastyczną trójwymiarowość. Po prostu metodą fotochemiczną, posługując się światłoczułymi emul-

sjami chromianowymi, możesz wykonać na metalach rodzaj płaskorzeźb. Jeżeli dodam do tego jeszcze możliwość barwienia tła lub rysunku, a nawet jednego i drugiego na różne kolory, wtedy w całej pełni staną przed nami zalety oraz możliwości metody fotochemicznej.

Schemat postępowania

Niezależnie od rodzaju użytego metalu, niezależnie też i od samego motywu rysunku czy obrazu, schemat postępowania jest w zasadzie taki sam. Zmianie ulegają jedynie składy roztworów do trawienia czy barwienia, które są dobierane w zależności od rodzaju użytego metalu. Jak już Ci mówiłem, rysunki i obrazy wykonywać możesz na stali kwasoodpornej, miedzi, mosiądzu, brązie i aluminium. Fotochemiczne reprodukowanie rysunków na metalu składa się z następujących, kolejnych czynności:

1) dokładne wyszlifowanie, wypolerowanie metalowego podłoża i jego odłuszczenie;
2) wytrawienie podłoża w kwasach;
3) nałożenie światłoczułej emulsji i jej wysuszenie (emulsja zazwyczaj składa się z roztworu białka kurzego i dwuchromianu potasu);
4) naświetlenie obrazu poprzez diapozytyw;
5) nałożenie farby (do tego celu służy farba drukarska, litograficzna lub powielaczowa);
6) wywoływanie obrazu (miejsca emulsji naświetlone ulegną zgarbowaniu i przez to zatracą rozpuszczalność w wodzie), które przeprowadza się w wodzie, a ma na celu usunięcie emulsji z miejsc nienaświetlonych;

7) zapudrowanie obrazu (do tego celu używa się mieszaniny kalafonii z talkiem);
8) wtopienie pudru (przez lekkie ogrzanie wtapia się puder, który następnie chroni metal przed kwasami);
9) trawienie obrazu w kwasach (wytrawieniu ulegają jedynie miejsca nienaświetlone, w których emulsja została wypłukana);
10) nakładanie lakieru, chemiczne lub elektrochemiczne barwienie obrazu czy tła.

1. Szykowanie podłoża

Przejdę teraz do bliższego omówienia poszczególnych czynności, dodając tylko w tym miejscu, iż od staranności szlifowania i polerowania zależy w dużej mierze jakość Twojej przyszłej reprodukcji. Punkt pierwszy, a więc szlifowanie, bardzo staranne polerowanie i odłuszczanie, po tym, czego nauczyłeś się parę stron wcześniej, nie wymagają już dodatkowych komentarzy. Pamiętaj tylko, proszę, o przysłowiu – „jak sobie pościelesz, tak się wyśpisz". Pasuje ono doskonale do przygotowania powierzchni i jakości przyszłego obrazu.

2. Trawienie podłoża

Wytrawianie płyt brązowych, miedzianych, mosiężnych i ze stali nierdzewnej prowadzi się przez 2–5 minut w roztworze o składzie:

woda	80 cm^3
kwas siarkowy stęż. H_2SO_4	20 cm^3
dwuchromian potasu $K_2Cr_2O_7$	0,15 g

Temperatura tego roztworu trawiącego powinna wynosić 15–20°C. Natomiast płyty aluminiowe trawisz w roztworze o składzie:

wodorotlenek potasu KOH	10 g
woda	100 cm^3

Czas trawienia w tym przypadku wynosi tylko 1–2 minut, a temperatura – 15–20°C.

3. *Wykonanie światłoczułej emulsji i jej nałożenie*

Skład światłoczułej emulsji stosowanej do reprodukcji tą metodą obrazów na metalach, jest następujący:

woda destylowana	100 cm^3
10 % wodny roztwór dwuchromianu amonu $(NH_4)_2Cr_2O_7$	12 cm^3
roztwór białka kurzego	10 cm^3

Po rozpuszczeniu w wodzie dwuchromianu amonu, do roztworu dodawaj po kropli 5 % roztwór amoniaku, aż do wystąpienia żółtawego zabarwienia. Poprzednio ubij na pianę mikserem świeże białka jaj kurzych. Pianę pozostaw przez 6 godzin w spokoju, a potem zlej płyn z dna naczynia. Właśnie ten płyn, który zawiera jako główny składnik albuminę, rozcieńcz wodą destylowaną 1:1. Następnie tak przygotowany roztwór albuminy zmieszaj w podanej proporcji z roztworem dwuchromianu amonu. Czynność tę wykonaj w pomieszczeniu zaciemnionym przy pomarańczowym świetle! Emulsję światłoczułą, wolną już od pęcherzyków powietrza, nanoś na mokrą jeszcze, świeżo przemytą wodą powierzchnię płyty metalowej.

Po pierwszym polaniu, nadmiar emulsji zlej z płyty do zlewu. Następnie, po lekkim przesuszeniu, płytę polej powtórnie emulsją. Tym razem nadmiar cieczy zlej z powrotem do naczynia z emulsją. Oczywiście płytę oblewasz i suszysz w zaciemnionym pomieszczeniu przy świetle pomarańczowym. Światłoczuła emulsja chromianowa jest nietrwała i dlatego nie możesz jej wykonać na zapas ani też gotowych już płyt przechowywać dłużej niż 2 doby.

4. *Naświetlanie*

Na całkowicie już wysuszoną powierzchnię światłoczułej emulsji chromianowej, w przyciemnionym pomieszczeniu kładziesz odpowiedniej wielkości diapozytyw, przyciskasz go mocno czystą płytą szklaną lub nieporysowaną płytą z metapleksu, po czym możesz przystąpić do naświetlania.

Ponieważ widzę, że na dźwięk słowa „diapozytyw" zaczynasz się nerwowo kręcić, przypomnę Ci więc, że o technice wykonywania właśnie dużego formatu diapozytywów mówiliśmy dokładnie w rozdziale poświęconym gumie.

Do naświetlania stosuj światło słoneczne przez 10–15 min., lub silną żarówkę. Np. przy 250-watowej żarówce czas naświetlania z odległości 15–20 cm wynosi 20–30 min. Kopiowany rysunek lub diapozytyw, wykonaj na przezroczystej błonie filmowej lub czarnym tuszem na kalce kreślarskiej.

Jak zawsze, czas naświetlania musisz dokładnie sam ustalić eksperymentalnie. Pamiętaj jedynie, że prześwietlenie obrazu prawie nie szkodzi, natomiast niedoświetlenie – zepsuje go całkowicie.

5. Nakładanie farby

Po naświetleniu na emulsji chromianowej znajduje się niewidoczny tzw. utajony obraz. Tworzą go garbowane i niezgarbowane działaniem światła powierzchnie emulsji. Miejsca naświetlone, czyli zgarbowane, zatraciły rozpuszczalność w wodzie, nienaświetlone są nadal w wodzie rozpuszczalne. Przed wywołaniem świeżo naświetloną powierzchnię emulsji musisz pokryć cienką warstwą tłustej farby litograficznej. Do tego celu nadaje się doskonale farba drukarska, litograficzna lub powielaczowa. Na grube szkło kładziesz nieco farby i dodajesz kilka kropli terpentyny. Za pomocą wałka gumowego przyłożonego do szkła rozwalcowujesz farbę po powierzchni i gdy farba rozłoży się na wałku równą warstwą, nakładasz ją na powierzchnię naświetlonej płyty. Farbę rozprowadzasz wałkiem po płycie równomiernie tak, aby utworzyła się niezbyt gruba jej warstwa.

Po nałożeniu farby przystępujesz już do wywołania.

6. Wywoływanie obrazu

Jak sam już dobrze wiesz, wywoływanie ma na celu usunięcie niezgarbowanej emulsji z miejsc nienaświetlonych. Pokrytą farbą płytę wywołujesz w wodzie o temperaturze pokojowej. Po 5 minutach przebywania w kuwecie kawałkiem zmoczonej w wodzie waty ostrożnie wodzisz po powierzchni pokrytej farbą. W miejscach, które nie uległy działaniu światła, emulsja rozpuszcza się w wodzie i schodzi z powierzchni płyty razem z warstwą farby. Na zgarbowanych przez działanie światła odcinkach obrazu emulsja trzyma się mocno powierzchni metalowej i pozostaje na niej razem z tłustą farbą.

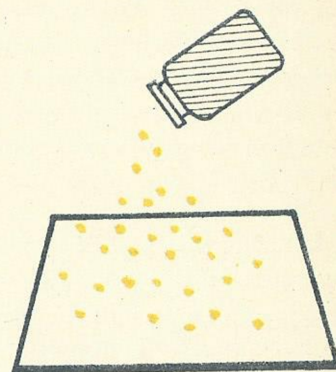
7 Zapudrowanie obrazu

W celu wzmocnienia warstwy emulsji z nałożoną farbą (aby warstwa ta stała się później bardziej odporna przy wytrawianiu) płytę pudrujesz sproszkowaną mieszaniną kalafonii i talku. Proszek wykonasz z rozdrobnionej do postaci pudru kalafonii, do której dodasz 15–20 % talku.

– *A po co dodajemy talku* – pytasz?

Aby pyłki kalafonii nie zlepiały się w grudki.

kalafonia + talk =



puder do zabezpieczenia płyty

Po napyleniu całej powierzchni płyty, nadmiar pudru usuń miękkim pędzelkiem. Ale przed usuwaniem nadmiaru pudru pędzelek „umocz" w talku. Puder powinien być całkowicie usunięty z jasnych miejsc obrazu. Sprawdza się to przez dokładne oglądanie całej płyty ustawionej bokiem do światła.

8. Wtopienie pudru

W celu wzmocnienia warstwy ochronnej, a więc łącznie emulsji, farby i pudru, przed wytrawianiem w kwasach, płytę ogrzej. Wtedy puder ochronny wtopi się w warstwę tłustej farby. Płytę ujmij teraz za brzeg kleszczami laboratoryjnymi

i ogrzewaj nad palnikiem gazowym lub kuchenką elektryczną, poruszając płytę ruchem kolistym w płaszczyźnie poziomej. Uważaj, aby nie przegrzać płyty, ponieważ warstwa zgarbowanego białka spali się wtedy i obraz ulegnie zniszczeniu. Nagrzewanie zakończysz wtedy, gdy szara, matowa warstwa pudru ochronnego stopi się, zeszkli, nabierze połysku i zbrunatnieje. Na tym operacja wtapiania pudru w warstwę tłustej farby kończy się i płytę możesz już poddać wytrawieniu.

Obecnie po ciężkiej, wytężonej i – co tu dużo ukrywać – pozornie mało efektownej pracy, przyjdzie Ci zbierać zasłużone żniwo. Dwie pozostałe do wykonania czynności są już łatwe, a co najważniejsze, dosłownie w oczach zmieniać będą wygląd Twojej metalowej płytki. Te dwa ostatnie procesy, a więc trawienie i barwienie, nadadzą obrazowi czy rysunkowi na metalu plastyczności i wyrazistości.

9. Trawienie

Trawienie ma za zadanie utworzenie drobnego reliefu, czyli cech płaskorzeźby. Nienaświetlona emulsja chromianowa (tzn. przykryta ciemnymi partiami diapozytywu), jako w wodzie rozpuszczalna, została z płyty usunięta w trakcie wywoływania. Tym samym powierzchnia metalowej płyty jest chroniona zgarbowaną przez światło emulsją, farbą i dodatkowo jeszcze wtopionym pudrem, wszystko to tylko w miejscach naświetlonych.

Jeżeli więc teraz metalową płytę zanurzysz do odpowiedniego roztworu trawiącego, to będzie on rozpuszczał metal (trawił go) jedynie w miejscach uprzednio nienaświetlonych. W rezultacie po trawieniu miejsca odsłonięte stają się wklęsłe, a głębokość tego reliefu dochodzi do 1,5 mm.

nie zapomnij zabezpieczyć boki i spód płyty

Zaraz, zaraz. Nie wkładaj jeszcze – proszę – płytki do kuwety z kwasem. Przed przystąpieniem do trawienia musisz przecież zabezpieczyć jej boki i stronę spodnią przed agresywnym działaniem roztworu trawiącego. Nie zapomnij o tym.

A więc boki metalowej płyty oraz jej „plecy" pokryj lakierem chlorokauczukowym (takim, jaki jest stosowany do malowania znaków na asfalcie) lub lakierem poliwinylowym. Oba te typy chemoodpornych lakierów spotyka się w sprzedaży w sklepach z farbami. Gdy jednak żadnego z nich nie dostaniesz, nie załamuj rąk, tylko przygotuj sam lakier szelakowy lub kalafoniowy w ten sposób:

	denaturat	100 cm^3
	szelak	20 g
lub	denaturat	100 cm^3
	kalafonia	30 g

A teraz roztwory trawiące omówię według rodzajów metali podłoża. W tym miejscu jednak już Cię przestrzegam, że stosowane będą stężone roztwory silnie żrących substancji, musisz więc pracować w rękawiczkach gumowych i bardzo ostrożnie.

W każdym przypadku trawienie prowadzisz tak długo, aż uzyskasz relief pożądanej głębokości.

Aluminium

Płyty aluminiowe możesz trawić w jednym z dwu roztworów:

a)	wodorotlenek sodu NaOH	12 g
	woda	100 cm^3
	chlorek sodu NaCl	do nasycenia.
b)	gliceryna	10 cm^3
	chlorek miedziowy $CuCl_2$ roztwór wodny 40 %	10 cm^3
	kwas ortofosforowy H_3PO_4 stężony	10 cm^3

Ponieważ podczas trawienia na powierzchni aluminium gromadzi się nierozpuszczalny osad, co 2–3 minuty trawienie przerywaj i powierzchnię płyty przemywaj 10 % roztworem HNO_3. I znów płytę umieszczaj w roztworze trawiącym.

Brąz

Płyty brązowe trawisz dwustopniowo. Pierwsze trawienie prowadzisz w 40 % wodnym roztworze chlorku żelazowego $FeCl_3$. Po około 10 minutach płytę wyjmujesz, płuczesz i, w celu ostatecznego wytrawienia, umieszczasz w wodzie królewskiej o składzie:

kwas solny HCl stęż.	40 cm^3
kwas azotowy HNO_3 stęż.	10 cm^3

> Uwaga: Trawienie w wodzie królewskiej, ze względu na wydzielające się szkodliwe dla zdrowia gazy, prowadzić możesz tylko pod wyciągiem albo na wolnej przestrzeni.

Chrom

Płyty chromowe, a ściślej chromowane, trawisz w 20 % kwasie solnym lub w roztworze o składzie:

chlorek wapnia $CaCl_2 \cdot 6H_2O$	60 g
chlorek chromowy $CrCl_3$	15 g
kwas solny stęż. HCl	2 cm^3
woda do objętości	100 cm^3

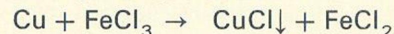
Miedź

Do trawienia płyt miedzianych używaj roztwory chlorku żelazowego $FeCl_3$.

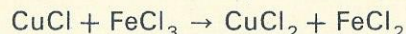
Dziwisz się? Nie, to nie żadna omyłka – miedź trawisz w roztworze $FeCl_3$.

– *Nie rozumiem, jak może zachodzić trawienie, skoro w roztworze nie ma kwasu* – zgłaszasz.

Otóż musisz się dowiedzieć, że intensywne trawienie miedzi w chlorku żelazowym polega na redukcji chlorku żelazowego do żalazawego przy jednoczesnym dwustopniowym utlenianiu miedzi wg reakcji:



$$Cu + FeCl_3 \rightarrow CuCl\downarrow + FeCl_2$$



$$CuCl + FeCl_3 \rightarrow CuCl_2 + FeCl_2$$

Powstający podczas trawienia chlorek miedziawy, CuCl, jest praktycznie w wodzie nierozpuszczalny. W czasie trwania procesu musisz więc energicznie poruszać miedzianą płytką w celu mechanicznego wymywania z jej powierzchni osadu CuCl z miejsc trawionych. Jeżeli proces trawienia przebiega bez regeneracji roztworu trawiącego, wtedy stężenie chlorku

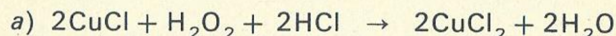
żelazowego stopniowo maleje, podczas gdy stężenie miedzi i chlorku żelazawego w tym czasie rośnie.

W miarę wzrostu zawartości miedzi w roztworze zdolność utleniająca roztworu maleje, przez co wzrasta również czas trawienia. Możesz temu stosunkowo łatwo zaradzić, wprowadzając mały dodatek **nadtlenku wodoru H_2O_2**, a więc wody utlenionej oraz kwasu solnego.

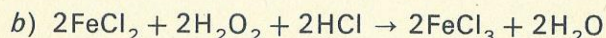
Zatrzymajmy się na chwilę nad tymi reakcjami, ponieważ warto jest nie tylko opanować sam proces trawienia, ale również poznać dokładnie jego chemizm.

W tym miejscu chcę Ci podać, jakie reakcje zachodzą przy regeneracji roztworu trawiącego wodą utlenioną.

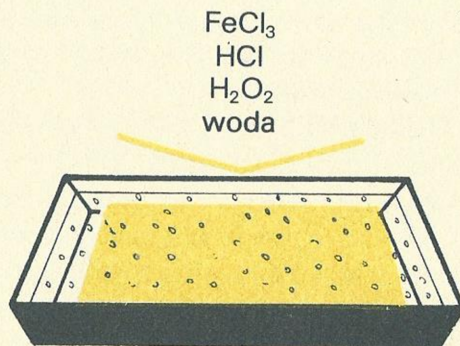
Oto one:



a) $2CuCl + H_2O_2 + 2HCl \rightarrow 2CuCl_2 + 2H_2O$



b) $2FeCl_2 + 2H_2O_2 + 2HCl \rightarrow 2FeCl_3 + 2H_2O$



Reasumując, do trawienia sporządzasz wodny 30–40% roztwór $FeCl_3$ z małym dodatkiem HCl (ok. 1 cm³ stęż. HCl na 100 cm³ roztworu). Samo trawienie prowadzisz w płaskiej kuwecie fotograficznej, przy czym trawioną płytkę stale poruszasz. Co 2–3 minuty dodajesz po 2 cm³ 3% H_2O_2. W mieszaninie takiej pozostaw płytkę tak długo, aż uzyskasz relief odpowiedniej głębokości.

Mosiądz

Mosiądz możesz trawić w jednym z dwu roztworów:

	a)	kwas azotowy stęż. HNO_3	80 cm³
		kwas fosforowy stęż., H_3PO_4	10 cm³
		woda	10 cm³
lub	*b*)	bezwodnik kwasu chromowego CrO_3	30 g
		siarczan glinowy $Al_2(SO_4)_3$	10 g
		woda	100 cm³

Jeżeli do trawienia mosiądzu stosujesz przepis *b*, a więc zawierający CrO_3, wtedy w celu usunięcia tworzącego się na powierzchni osadu, płytę po paru minutach trawienia przenosisz na chwilę do roztworu o składzie:

dwuchromian potasu $K_2Cr_2O_7$	20 g
kwas siarkowy stęż. H_2SO_4	20 cm³
woda	100 cm³

Po opłukaniu wodą, płytę możesz trawić dalej.

Nikiel

Płyty niklowe czy niklowane trawisz w roztworze o składzie:

kwas siarkowy stęż. H_2SO_4	20 cm^3
kwas octowy stęż.	20 cm^3
woda	15 cm^3

Stal nierdzewna

Płyty stalowe trawić, możesz w jednym z dwu roztworów:

a) kwas solny stęż.	80 cm^3
chloran potasu $KClO_4$	15 g
b) kwas azotowy stęż. HNO_3	25 cm^3
gliceryna	1 cm^3
woda do objętości	100 cm^3

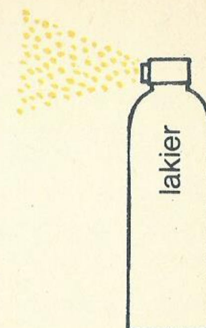
I jeszcze uwaga ogólna. – Niezależnie od rodzaju metalu i użytego roztworu, po skończonym trawieniu płytkę dokładnie płuczesz w wodzie, ostrożnie suszysz, tak, aby nie uszkodzić emulsji.

10. Barwienie obrazu

Miejsca obrazu czy rysunku poprzednio nienaświetlone, po zmyciu emulsji zostały wytrawione, a więc tworzą wgłębienia rzędu 1,5 mm. Zagłębienia te warto teraz zabarwić i wtedy możesz już zmyć emulsję.

Zabarwienie zagłębień możesz wykonać:
- przez barwienie chemiczne,

- przez nałożenie powłoki galwanicznej,
- przez nałożenie lakieru.



Większość pospolitych metali i stopów umiemy chemicznie barwić na różne kolory. Z kolei przy nakładaniu powłok galwanicznych warto zastosować metale kontrastujące z tłem barwą. I tak, na płytę mosiężną, brązową czy miedzianą dobrze jest nakładać nikiel, natomiast na stalową bądź niklowaną – miedź.
Szczegóły dotyczące chemicznego barwienia metali i nakładania powłok galwanicznych, znajdziesz w książce „Galwanotechnika domowa".

A teraz jeszcze parę słów o lakierach stosowanych do wykańczania obrazu i rysunków na metalach. Barwa lakieru jest oczywiście tylko sprawą gustu. Natomiast nie jest wcale obojętny jego rodzaj. Pamiętaj, że lakier użyty do barwienia wytrawionych zagłębień nie może być rozpuszczalny w nafcie, bo właśnie naftą zmywać będziesz emulsję i farbę. Stąd odpadają wszelkie lakiery olejne naturalne i syntetyczne, jak też i lakiery asfaltowe. Zapamiętaj natomiast, że nafta nie rozpuszcza lakieru nitro, lakierów spirytusowo-szelakowych i poliwinylowych.

Wysuszoną po trawieniu płytę pokryj jednym z wymienionych lakierów. Możesz do tego celu użyć np. lakier Chronizol, produkowany w barwie zielonej, żółtej i niebieskiej. Po wysuszeniu płytę wstaw na 4–6 godzin do naczynia z naftą. W nafcie rozpuszcza się kalafonia i tłusta farba, emulsja mięknie i pęcznieje, tak, że daje się łatwo usunąć przez pocieranie

miękką szczotką. Dopiero teraz, po zabarwieniu wgłębień i zdjęciu warstw ochronnych, Twój obraz czy rysunek pojawi się w pełnej krasie.

Kilka stron o emulsjach wypalanych

Zdaję sobie doskonale sprawę z tego, ile trudności i kłopotów sprawiły Ci liczne czynności związane z zabezpieczeniem i wzmacnianiem światłoczułych emulsji. Zdobywanie i nakładanie tłustej farby i pudru o mało nie załamało Cię, ani Twych wypróbowanych zdawałoby się, zamiłowań do eksperymentowania. Dlatego teraz na osłodę podam Ci pewien efektowny sposób postępowania, przy wytwarzaniu obrazów na metalach. Od przepisów dotychczas opisywanych różni się on przede wszystkim składem emulsji światłoczułej.

Już obawiasz się o odczynniki i surowce?

Bądź spokojny, podstawowym składnikiem, a więc związkiem światłoczułym, pozostaną nadal dwuchromiany. Inny natomiast będzie rodzaj koloidu organicznego. Do tego celu użyjesz klej rybi lub zwierzęcy. Emulsje wytworzone z takich koloidów zwiemy wypalanymi, bo po naświetleniu i wywołaniu poddaje się je silnemu ogrzewaniu. W temperaturze 250–300°C następuje zeszklenie się masy i powstaje warstewka twardością i połyskiem przypominająca emalię.

Warstewka taka jest już na tyle wytrzymała mechanicznie i odporna chemicznie, że do procesu trawienia płyta nie musi być dodatkowo zabezpieczana. A więc w tym przypadku, kosztem trudniejszego składu, oszczędzamy sobie dodatkowych czynności.

Podam Ci teraz przepisy i sposoby wykonania takich chromianowych emulsji wypalanych.

a) z kleju rybiego

woda destylowana	– 10 cm³
klej rybi	– 25–35 g
roztwór białka kurzego	– 35 cm³
dwuchromian amonu $(NH_4)_2Cr_2O_7$	– 2,5 g (ok. 10% ciężaru kleju)
20% roztwór amoniaku	– 1 cm³

W tym momencie zapamiętaj, że amoniak klaruje emulsję, ale zmniejsza jej światłoczułość, a dodatek ponad 10% obniża trwałość emulsji. Zamiast płynnego białka kurzego dodać możesz chlorku miedziowego, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, w stosunku 0,5 g na 100 cm³ emulsji. Dodatek ten obniża czas naświetlania do połowy. Szczególną uwagę musisz zwrócić na nieprzekraczanie temperatury suszenia 45°C, na co ta emulsja jest specjalnie wrażliwa.

b) z kleju skórnego

Zalewasz 2,5 g kleju skórnego 100 cm³ wody destylowanej i pozostawiasz w spokoju na przeciąg 24 godzin, aby napęczniał. Po upływie tego czasu ogrzewaj klej na łaźni wodnej do 50°C aż do zupełnego rozpuszczenia się. Pamiętaj, że w temperaturze 60°C klej traci swą kleistość. Do ostudzonego kleju wlej 1 cm³ płynnego białka kurzego i powtórnie ogrzewaj na łaźni wodnej przez 2 godziny w temperaturze 50–60°C. Po zdjęciu z łaźni pozwól roztworowi odstać się i zbierz z powierzchni zanieczyszczenia, po czym całość przesącz przez gęstą tkaninę. W celu uczulenia emulsji na światło,

zmieszaj ją z roztworem:

woda destylowana	2 cm^3
dwuchromian amonu, $(NH_4)_2Cr_2O_7$	0,3 g

Do otrzymanej mieszaniny dolej po raz drugi 0,5 cm^3 białka kurzego i 0,2 cm^3 20 % roztworu amoniaku.

NH_3aq klaruje emulsję, ale zmniejsza jej światłoczułość



max 45°C

c) z kleju kostnego

Roztwór 1:

kostny klej w płatkach lub perełkach	8–12 g
woda	75 cm^3

Klej mocz w chłodnej wodzie przez 2–3 godziny, następnie już spęczniały ogrzewaj na łaźni wodnej do zupełnego rozpuszczenia, często mieszając szklaną pałeczką.

Roztwór 2:

dwuchromian amonu $(NH_4)_2Cr_2O_7$	1,5–2 g
woda destylowana	25 cm^3

Po przesączeniu obydwu ciepłych roztworów stopniowo wlewaj roztwór 2 do roztworu 1, stale mieszając szklaną pałeczką. Następnie dodaj 0,1–0,3 cm^3 stężonego lub 20 kropli 10 % roztworu amoniaku, a na końcu – 2,5 cm^3 denaturatu. Ten ostatni roztwór jest gotów do użycia dopiero po 24 godzinach. Trwałość roztworu wynosi 3–4 dni. Przechowywać go musisz w chłodnym i ciemnym miejscu. Pokrywanie płytek

metalowych światłoczułą emulsją wypalaną prowadzisz tak, jak to miało miejsce z emulsjami zwykłymi.

No a teraz przechodzę do omówienia wywoływania emulsji wypalanych, bo przebiega ono trochę inaczej. Naświetloną płytę jednym szybkim ruchem zanurz całą do kuwety napełnionej wodą o temperaturze pokojowej.

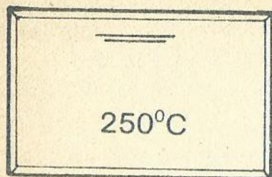
W kąpieli wodnej płyta przebywa aż do ukazania się czystych, ostrych kresek rysunku. Miejsca nienaświetlone, a więc te odpowiadające czerni na negatywie, nie powinny już mieć śladów emulsji.

Wywoływanie obrazu odbywa się łatwo, zwykle bez konieczności przecierania watą i następuje nie później niż w ciągu 1,5–2 godzin po naświetleniu. Po wywołaniu w kuwecie płytę opłucz jeszcze raz strumieniem wody. Po zakończeniu wywoływania płytę przenosisz do drugiej kuwety z roztworem barwiącym o składzie:

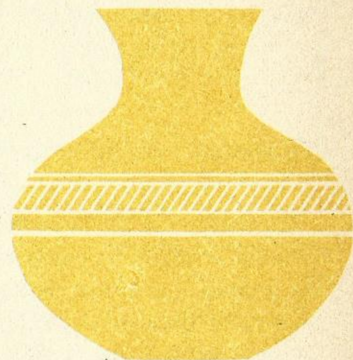
woda	500 cm^3
fiolet metylowy	3 g

Kąpiel ta ma na celu uwidocznienie wywoływania. W roztworze tym kąpiesz płytę równomiernie kołysaną, aż emulsja przybierze barwę ciemnofioletową.

Teraz płytę przemywasz z obu stron strumieniem wody. Wszystkie miejsca nienaświetlone nie powinny mieć nawet najlżejszego fioletowego zabarwienia i tym samym powinien być widoczny metal podłoża. W przeciwnym razie wynika, że wywoływanie było niedostateczne, czyli nienaświetlona emulsja nie została wymyta. W takim przypadku całą płytę musisz przetrzeć watą zmoczoną w ciepłej wodzie aż do usunięcia tego zabarwienia i znów spłukać z obu stron ciepłą wodą.



W temperaturze 250°C światłoczuła emulsja klejowa zamienia się w twardą, szklistą emalię, odporną na działanie mechaniczne przy tarciu, myciu i działaniu kwasów (przy trawieniu). Przy ogrzewaniu, gdy temperatura płytki wyniesie już około 150°C znikać zaczyna fioletowe zabarwienie. Barwnik się zwyczajnie rozkłada. Przy dalszym ogrzewaniu, już w temperaturze 200–250°C, emalia przybiera odcień jasnobrązowy. Jedynie przy wypalaniu emulsji na miedzi emalia przybiera odcień czekoladowy. Do wypalania emulsji możesz z powodzeniem wykorzystać domowy piekarnik, jeżeli oczywiście sprawnie działa w nim termometr. Płytkę metalową z tak wypaloną emulsją, oczywiście po zabezpieczeniu lakierem boków i strony tylnej, możesz już od razu umieścić w odpowiednim roztworze trawiącym.



OBRAZY NA CERAMICE 9

Już po raz trzeci będziesz miał możność wykorzystać umiejętności zdobyte w rozdziale 4. Mam na myśli oczywiście technikę pigmentu.

Zacznę jednak od sprawy podstawowej, a mianowicie od omówienia na jakich to podłożach metodą fotochemiczną można wykonywać obrazy. W tytule tego rozdziału mieści się już informacja, iż chodzi o obrazy na ceramice. Ba, ale pod tą nazwą kryje się przecież wielka rodzina tworzyw. Otóż proponowaną techniką możesz zdobić praktycznie wszystkie szkliwiowe wyroby ceramiczne, a więc porcelanę, fajans, kamionkę i porcelit.

Dodajesz jeszcze:
– Szkło.
Masz rację. Szkło należy do ceramiki, ale jego zdobieniem zajmiemy się w rozdziale następnym.

Na zimno i na gorąco

Z uwagi na sposób postępowania, obrazy na ceramice wytwarzać możesz na gorąco i na zimno. Wytwarzanie obrazów na gorąco, czyli tzw. **fotoceramika**, w ścisłym tego słowa znaczeniu polega na naniesieniu na powierzchnię ceramiczną obrazu utworzonego ze specjalnych farb mineralnych. Następnie obraz poddaje się wypalaniu w temperaturze rzędu 800–900°C. Wskutek wtopienia się farb w szkliwo podłoża, otrzymuje się obraz trwały o błyszczącej powierzchni charakterystycznej dla porcelany. Zdobienie przy zastosowaniu tej metody ma następujący przebieg. Na szklanej płycie wytwarza się, bardzo cienką równomierną warstewkę masy otrzymanej przez zmieszanie światłoczułych soli chromu z koloidem ochronnym, a więc np. mieszaniną żelatyny, dekstryny, białka lub miodu. Na osuszoną warstewkę nakłada się następnie diapozytyw fotograficzny i całość poddaje działaniu światła. Jako sole światłoczułe stosuje się tu zazwyczaj dwuchromian amonu lub potasu. Sole te, jak wiesz, rozkładają się pod wpływem światła, przy czym w miejscach naświetlonych emulsja przechodzi w stan nierozpuszczalny i twardnieje. Natomiast nienaświetlone części emulsji (tzn. osłonięte przed działaniem światła przez ciemne miejsca rysunku, nie tracą rozpuszczalności, a oprócz tego zachowują swoją kleistość. Przez przy-

pudrowanie pyłem farby ceramicznej doprowadzamy do zatrzymania farb przede wszystkim w miejscach nienaświetlonych.

Po dokładnym retuszu obrazu, i po osuszeniu, powierzchnię polewa się lakierem bezbarwnym. Po wysuszeniu całości, a więc powłoki składającej się teraz z warstwy emulsji światłoczułej, farby ceramicznej i lakieru, nacina się brzegi ostrym nożykiem i całość zanurza do wody obrazkiem ku górze. Film oddziela się od płyty szklanej. Teraz film nakłada się na zdobiony przedmiot ceramiczny obrazem ku górze (prawostronnie).

Po osuszeniu obraz wypala się na ceramice w piecu muflowym. W czasie tego zabiegu emulsja i lakier spalają się w początkowej fazie wypalania w środowisku silnie utleniającym. Natomiast mineralne cząstki farby wtapiają się w szkliwo, a więc trwale łączą się z ceramiką. Jak z tego widzisz, sposób otrzymania obrazów metodą fotoceramiki jest trudny do zrealizowania w warunkach amatorskich. Potrzebne są do tego specjalne farby ceramiczne, czyli barwne niskotopliwe szkliwa, dalej topniki czyli dodatkowe substancje obniżające ich temperaturę topnienia, a przede wszystkim – piec, w którym można otrzymać dokładnie regulowaną temperaturę rzędu 800–900°C.

Dlatego też w Twoich warunkach wyroby ceramiczne radzę Ci na początek zdobić przez przenoszenie na nie obrazów, ale zabieg ten musisz wykonywać inną techniką, właśnie na zimno.

W metodzie tej wykorzystasz przenoszenie obrazu pigmentowego, który to obraz po osadzeniu na podłożu oraz wysuszeniu, jest następnie utrwalany i zabezpieczony lakierem.

Co będziesz zdobić na zimno?

Metodą tą wytwarzać możesz rysunki i obrazy (a nawet i fotografie) na wszelkiego typu podłożach ceramicznych, a więc kamionce, porcelicie, fajansie, porcelanie, a nawet zwyczajnej glinie. Jedyne wymaganie dotyczy stanu powierzchni, która musi być pokryta szkliwem. Natomiast sam kształt i wielkość zdobionych przedmiotów wpływa jedynie na nieznaczne ułatwienie bądź utrudnienie przeprowadzania samego procesu. Jasne jest przecież, że łatwiej będzie pracować na dużych i płaskich powierzchniach, niż na małych i do tego silnie profilowanych. Jasne, że umieszczenie rysunku czy obrazu na gładkiej i płaskiej łazienkowej płytce ceramicznej jest o wiele łatwiejsze, od ozdobienia np. kieliszka do jajek.

I w tym miejscu dochodzimy do kwestii podłoży, a ściślej biorąc – rodzaju wyrobów.

pracuj na dużych i płaskich powierzchniach

Techniką na zimno warto jest zdobić przedmioty, które nie są narażone na częste działanie wody. Tak więc nie radzę zdobić tą metodą talerzy codziennego użytku, ponieważ tak wytworzony obraz stosunkowo szybko ulegnie zniszczeniu.

Warto natomiast ozdobić metodą na zimno talerz dekoracyjny, wazonik, polewaną doniczkę, kafle, płytki wykładzinowe, szklane abażury itp. wyroby.

Zabieramy się do pracy

Powiedzmy, że chcesz sam wykonać oryginalny zegar ścienny. Oczywiście, nie namawiam Cię do konstruowania samego mechanizmu, możesz przecież z powodzeniem wykorzystać duży budzik lub tak popularne dziś zegary elektryczne. Mechanizm umieszczasz z tyłu, np. za odpowiedniej wielkości gładkim talerzem ceramicznym. W talerzu wykonujesz otwór na oś wskazówek i... stajesz przed sprawą rozwiązania plastycznego samej tarczy. Oczywiście zaznaczenie na talerzu pisakiem punktów czy też napisanie cyfr, byłoby wstydliwym prostactwem, pójściem po linii najmniejszego oporu. Właśnie nas chemików stać na to, aby takiej tarczy zegara nadać estetyczny wygląd przy jednoczesnym zapewnieniu funkcjonalności. Sam dobór motywu, który zdobić będzie środek tarczy, pozostawiam Twym gustom. Podpowiem Ci tylko, że doskonale się do tego celu nadają stare sztychy, miedzioryty, drzeworyty, jednym słowem – nie fotografie ale rysunki kreskowe.

Gdy już masz obrany „motyw centralny", musisz zadbać o dorobienie pasujących stylem cyfr. Do starych sztychów pasują cyfry rzymskie, natomiast gdybyś do swoich celów wykorzystać chciał np. mapę Polski, warto by było jakoś wyeksponować miejscowości, wskazujące główne kierunki geograficzne. Przykładowo – jeżeli osią obrotu będzie Łódź, wówczas Elblągowi przypadnie godzina 12, a Krakowowi – 6. W tych miejscach na mapce możesz wmontować herby owych miast. Po zmontowaniu takiej czy innej całości, fotografujesz ją i sporządzasz odpowiedniej wielkości negatyw, po czym – w znany Ci już sposób – wykonujesz obraz pigmentowy, pamiętając, że musi on być żądanej wielkości.

Przenoszenie obrazu

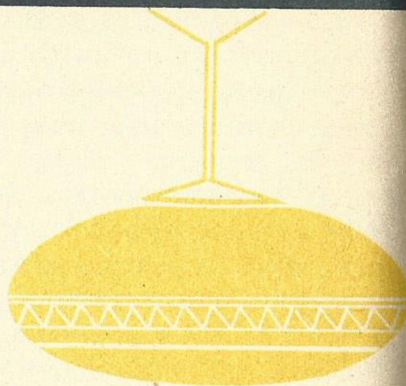
Gdy obraz pigmentowy masz już gotowy, przystępujesz do jego przenoszenia na odpowiednio spreparowaną powierzchnię ceramiki. W tym celu przeznaczoną do przyjęcia obrazu powierzchnię ceramiki powlekasz roztworem o składzie:

5 % wodny roztwór żelatyny	50 cm^3
3 % wodny roztwór dwuchromianu potasu $K_2Cr_2O_7$	2,5 cm^3

W celu jego sporządzenia 5 g żelatyny zalej 100 cm^3 wody i pozostaw, często mieszając, aż do jego rozpuszczenia. Osobno w 10 cm^3 wody rozpuść 0,3 g dwuchromianu potasu. Po wymieszaniu obu składników, gotowym roztworem za pomocą miękkiego pędzla pokryj czystą i suchą powierzchnię Twego talerza czy innej sztuki ceramiki. Gdy warstewka żelatyny skrzepnie, talerz zanurz do naczynia z wodą. Do naczynia tego włóż również obraz pigmentowy. Po paru minutach, stale pod wodą, obraz pigmentowy umieść na spreparowanej powierzchni talerza. Następnie całość wyjmij z wody, jej nadmiar odciśnij bibułą i susz na powietrzu. Po wyschnięciu podłoże papieru pigmentowego odpada, a obraz pigmentowy pozostaje na powierzchni ceramiki.

Gotowy obraz pokryj bezbarwnym lakierem nitro albo olejnym, i ogrzewaj przez parę godzin w temperaturze ok. 60°C, po czym pozostaw do powolnego stygnięcia. Przeważnie już po jednorazowym ogrzaniu i wystygnięciu otrzymasz na obrazie gładką i błyszczącą powierzchnię lakieru, przy czym nie różni się on wiele od obrazu otrzymanego na drodze klasycznej fotoceramiki czyli wypalania i wtapiania. Zabieg ten – ogrzewanie i powolne studzenie – w razie potrzeby możesz powtórzyć kilkakrotnie, aż do uzyskania pożądanych wyników.

Zamiast bezbarwnego lakieru olejnego lub nitrocelulozowego możesz użyć najtańszy lakier do włosów, bądź tzw. werniks do obrazów olejnych. Natomiast w przypadku gdy zależy Ci na wyjątkowej trwałości, wodoodporności i nieścieralności obrazu czy rysunku, po pokryciu go lakierem nitrocelulozowym i wysuszeniu w temperaturze 60°C, powlecz go lakierem chemoutwardzalnym, np. Chemosilem.



A TERAZ ZAJMIEMY SIĘ SZKŁEM 10

Jak już sobie powiedzieliśmy, wykorzystując procesy fotochemiczne pokusić się możemy o wykonanie obrazów czy rysunków na różnego rodzaju wyrobach szklanych.

Istnieją 2 metody fotochemicznego otrzymywania obrazów na szkle:

a) przez wtapianie na gorąco w szkło farb ceramicznych;

b) przez trawienie obrazu związkami fluoru.

Metoda pierwsza jest pozornie prosta, ale podobnie jak to było z fotoceramiką, konieczne są trudne do nabycia i równie trudne do wykonania , pigmenty mineralne i trzeba dysponować piecem umożliwiającym wtapianie pigmentów w temperaturze 800–900°C. Dlatego to zaproponuję Ci metodę trawienia.

Ciekawą, i co ważniejsze, stosunkowo prostą a zarazem bardzo efektowną metodą wykonywania obrazów i rysunków na szkle, jest połączenie procesu fotochemicznego z chemicznym.

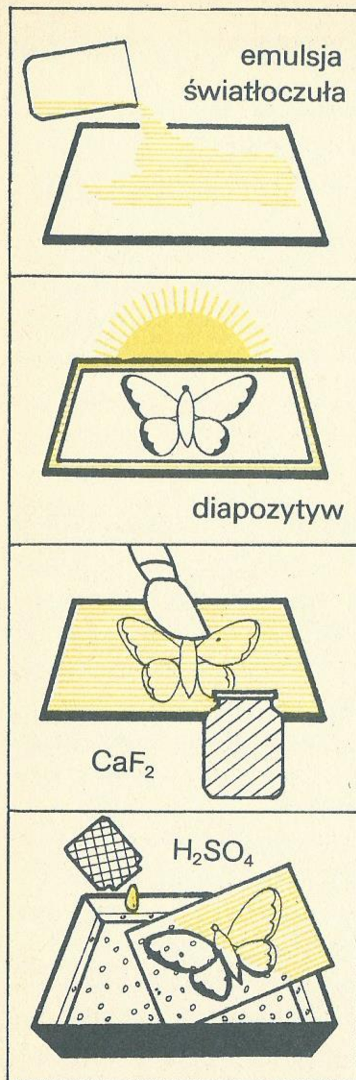
A więc załóżmy, że Twoim celem jest wykonanie obrazu rośliny, hełmu rycerskiego czy też innego dowolnego rysunku na płycie szkła okiennego lub płytkach stanowiących obudowę lampy. W takim przypadku dokładnie umytą płytę szklaną powlekasz roztworem o składzie:

Woda	150 cm³
dekstryna	6 g
miód	4 g
dwuchromian potasu $K_2Cr_2O_7$	2 g

Po zmieszaniu składników, do całości dodajesz po kropli 5 % roztwór amoniaku, aż roztwór zmieni barwę z pomarańczowej na żółtą. Po oblaniu płyty szklanej emulsją suszysz ją przy świetle pomarańczowym. Na suchą już warstwę emulsji kładziesz odpowiedni diapozytyw i naświetlasz.

Teraz kolej na wywoływanie. Proces przeprowadzasz za pomocą bardzo drobno sproszkowanego i przesianego fluorytu czyli **fluorku wapniowego CaF_2.**

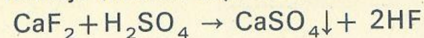
Tak więc za pomocą bardzo miękkiego pędzelka lub luźnego tamponu waty nanosisz sproszkowany fluoryt na naświetlony obraz. Cząstki fluorytu zostaną zatrzymane tylko przez nienaświetlone miejsca emulsji, bo tylko te miejsca nie zatraciły lepkości. Natomiast w miejscach naświetlonych emulsja jest zgarbowana, zatraca lepkość, a tym samym proszku nie przyjmuje.



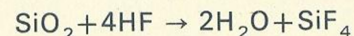
Tak więc po wywołaniu masz na powierzchni emulsji ewentualnie rysunek, utworzony z drobin fluorytu lub fluorku wapniowego. Dalsze czynności możesz wykonać jedynie pod wyciągiem lub na otwartej przestrzeni.

– I tak, płytkę szklaną z powstałym obrazem kładziesz płasko na dnie winidurowej kuwety fotograficznej, po czym bardzo ostrożnie napełniasz ją 15 % wodnym roztworem **kwasu siarkowego H_2SO_4**. Pod działaniem kwasu siarkowego, **fluorek wapniowy CaF_2** ulega rozkładowi z wydzieleniem **fluorowodoru HF**. Z kolei fluorowodór dyfunduje przez cienką i porowatą warstewkę emulsji i reaguje z krzemionką, SiO_2 zawartą w szkle, tworząc lotny czterofluorek krzemu, SiF_4. I właśnie na tworzeniu się uchodzącego od razu gazowego SiF_4 polega trawienie szkła przez fluorowodór.

Zachodzące reakcje możesz zapisać tak:



$$CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4\downarrow + 2HF$$



$$SiO_2 + 4HF \rightarrow 2H_2O + SiF_4$$

(Właśnie dlatego, że związki fluoru są szkodliwe, a ten poza tym jest jeszcze i lotny, musisz pracować pod wyciągiem.) W rezultacie, po zmyciu emulsji otrzymasz nieprzezroczysty, matowy obraz lub rysunek na przezroczystym tle. Wykorzystując reakcję trawienia szkła przez związki fluoru, rysunki i obrazy na szkle możesz wykonać jeszcze i w inny sposób. Mianowicie całą powierzchnię szkła pokrywasz światłoczułą emulsją chromianową taką, jaką stosowaliśmy do wykonywania obrazów na metalach. Po naświetleniu i nałożeniu farby i wywołaniu, otrzymasz obraz czy rysunek utworzony z odsłoniętych płaszczyzn szkła. Natomiast tło pozostanie zakryte nierozpuszczoną emulsją z zewnętrzną warstewką farby.

Aby zmatować powierzchnię szkła w miejscach odsłoniętych, na cały przedmiot szklany nakładasz pastę trawiącą lub całość posypujesz drobnoprzesianym kwaśnym fluorkiem amonu, $NH_4F \cdot HF$. Przy okazji informuję Cię, że od rodzaju użytego fluorku zależeć będzie ściśle rodzaj matu powstającego na szkle. I tak:

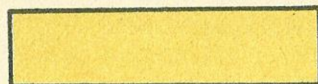
– fluorek amonu NH_4F, daje mat gruboziarnisty szorstki,

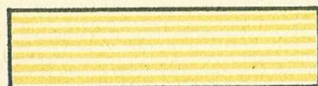
– fluorek sodu NaF, daje mat średnioziarnisty małoefektowny,

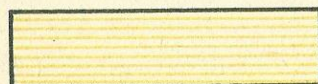
– fluorek potasu KF, daje mat drobnoziarnisty jedwabisty,

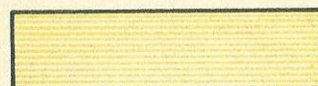
– fluorek amonu kwaśny $NH_4F \cdot HF$, daje drobnoziarnisty mat mleczny.

Najłatwiej matuje się chemicznie szkło zwykłe sodowa-


NH_4F mat szorstki

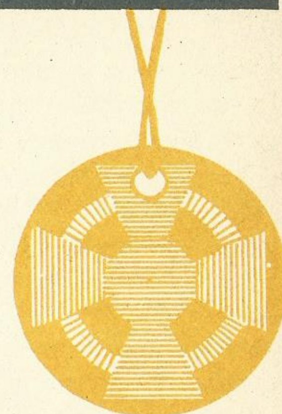

NaF małoefektowny


KF mat jedwabisty


$NH_4F \cdot HF$ mat mleczny

pienne oraz ołowiowe. Natomiast szkła żaroodporne, borokrzemowe matuje się bardzo trudno.

Jeżeli chcesz posłużyć się pastą, to naświetloną i wywołaną płytkę szklaną pokrywasz pastą z kwaśnego fluorku amonu, $NH_4F \cdot HF$. Drobno sproszkowany kwaśny fluorek amonu zarabiasz na gęstą pastę klejem z mąki i dodajesz parę kropli kwasu siarkowego. Pasta ta powinna pozostawać na szkle przez 20–30 minut, przy czym pożądana jest duża wilgotność powietrza w pomieszczeniu. Po upływie podanego czasu całą powierzchnię szkła dokładnie zmywasz. Obraz czy rysunek zostanie utworzony z mlecznych matowych powierzchni.



NAJWYŻSZY STOPIEŃ WTAJEMNICZENIA – FOTOCERAMIKA 11

Fotoceramika to sprawa trudna, nawet bardzo trudna. Ja jednak namawiam Cię do przymierzenia swych sił do tego zamiaru. A nie zamiaru do sił. Co prawda jest to zasada romantyzmu, ale, upieram się, że pewna doza fantazji bardzo pomaga przy przezwyciężaniu trudności. Za to otrzymane efekty będą trwałe i o wysokich walorach użytkowych. Co do walorów artystycznych jak zawsze wypowiadać się nie będziemy.

Otrzymanie rysunków, obrazów czy fotografii metodą fotoceramiki będzie egzaminem już nie tylko z fotochemii, ale po pierwsze z Twoich zdolności eksperymentatorskich i umiejętności organizacyjnych.

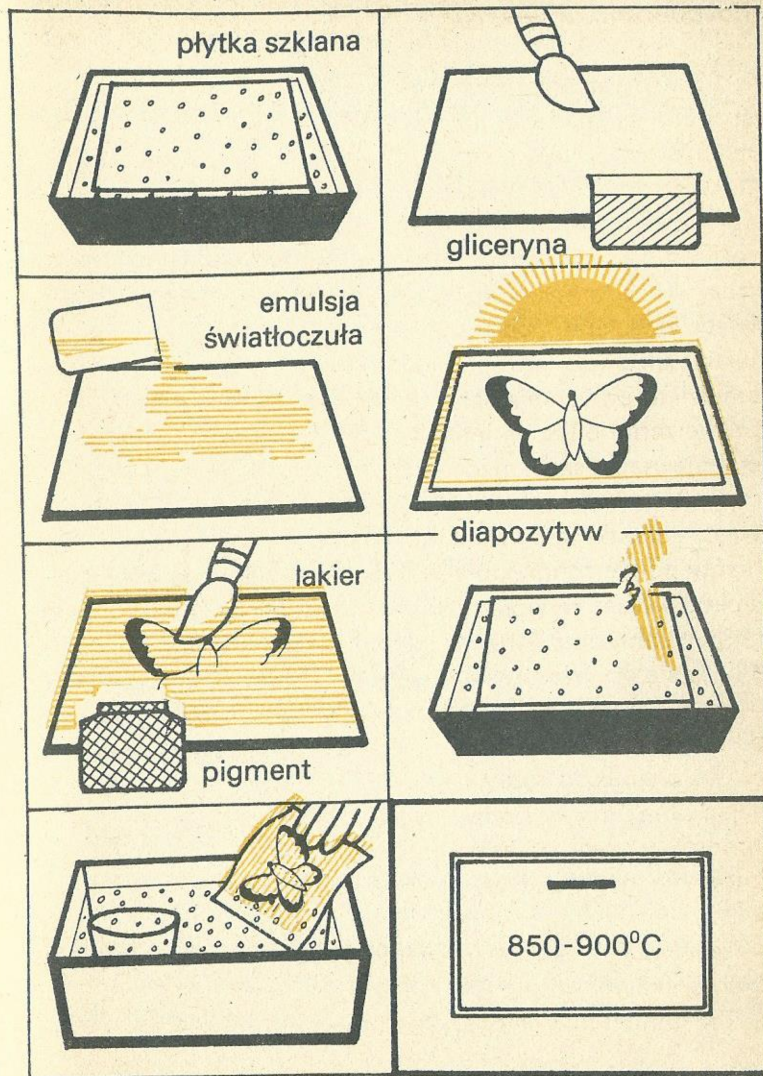
Fotoceramika w skrócie

Do wytwarzania trwałych obrazów na ceramice wykorzystywane są znane Ci już swoiste właściwości emulsji chromianowych. Miejsca silnie naświetlone całkowicie zatracają rozpuszczalność, a tym samym wysychają dając twardą, gładką powłokę. Natomiast miejsca nienaświetlone zachowują rozpuszczalność, przy czym ich powierzchnia jest lepka. Oczywiście miejsca odpowiadające półtonom odznaczają się właściwościami pośrednimi. Z chwilą więc, gdy na powierzchni emulsji chromianowej skopiujesz diapozytyw, to na emulsji tej powstanie obraz utajony, utworzony z fragmentów powierzchni o różnej lepkości. Jeżeli taki obraz utajony następnie napylisz bardzo drobnym proszkiem farby ceramicznej, to tym samym dokonasz jego wywołania. Inaczej mówiąc – cząstki farby zostaną zatrzymane tylko przez te fragmenty powierzchni, które w trakcie naświetlania nie utraciły lepkości. Nasz wywołany obraz utworzony jest teraz z cząstek farby ceramicznej. Aby go nie zniszczyć i nie zetrzeć, zabezpiecza się go warstewką lakieru bezbarwnego.

Następnie emulsję z zabezpieczonym proszkowym obrazem przenosisz na powierzchnię ceramiki, suszysz i wypalasz. W czasie wypalania farby ceramiczne wtapiają się w szkliwo, dając obraz trwały i odporny na działanie nawet czynników atmosferycznych. Między innymi tak właśnie wykonywane są fotografie nagrobkowe, czy też zdobiona jest porcelana i szkło.

Reasumując, proces fotoceramiki składa się z następujących operacji:

1. Przygotowanie płyty szklanej.



2. Wykonanie światłoczułej emulsji.
3. Pokrywanie płyty szklanej emulsją.
4. Optyczne kopiowanie diapozytywu.
5. Napylanie pigmentami, czyli wywoływanie obrazu i utrwalanie.
6. Przenoszenie obrazu na przedmiot ceramiczny.
7. Wypalanie.

Pigmenty i topniki

Pigmenty mineralne – to one właśnie decydują o jakości i trwałości przyszłego obrazu na ceramice, a jednocześnie to właśnie one stanowią tę przysłowiową rafę koralową, o którą rozbić się może nadzieja i zapał Twój i wielu innych amatorów fotoceramiki. To właśnie z powodu pigmentów mineralnych fotoceramika, chociaż daje takie piękne efekty, to jednak jest techniką zdecydowanie trudną. Nim więc przystąpię do opisania kolejnych czynności koniecznych przy wykonywaniu obrazów fotoceramicznych, zatrzymam się chwilę nad sprawą pigmentów. W skład pigmentów mineralnych stosowanych w fotoceramice, wchodzą:

– farby ceramiczne,
– topniki.

Pierwsze z nich, farby ceramiczne, są to z zasady barwne tlenki różnych metali, a więc miedzi, kobaltu, żelaza, chromu. Zadaniem tlenków jest nadanie pigmentom odpowiedniej barwy. Z kolei topniki stanowią niskotopliwe szkliwa, które rozpuszczają w sobie farby, a podczas wypalania obrazu

umożliwiają trwałe wtopienie się pigmentu w szkliwo zdobionego wyrobu ceramicznego. Zacznę od topników.

Podaję Ci dwa przepisy, abyś w zależności od indywidualnych możliwości surowcowych mógł wybrać odpowiedni.

Topnik 1

Dwutlenek krzemu (piasek kwarcowy) SiO_2	30 g
Tlenek ołowiawy (glejta) PbO	30 g
Azotan potasu (saletra) KNO_3	10 g
Węglan potasu (potaż) K_2CO_3	15 g

Topnik 2

Dokładnie przesiany, bardzo drobny piasek kwarcowy SiO_2	20 g
tlenek ołowiawy (glejta) PbO	60 g
czteroboran sodu (boraks) $Na_2B_4O_7 \cdot 12H_2O$	10 g

Wszystkie składniki w przypadku obu topników muszą być dokładnie rozdrobnione, przesiane przez gęste sito, a całość starannie wymieszana.

A teraz kolej na farby.

Farba czarna

Tlenek miedziowy CuO	20 g
tlenek kobaltowy CoO	10 g
tlenek manganowy MnO_2	20 g
topnik 1 lub 2	120 g

Farba czerwona

Tlenek żelazowy Fe_2O_3	10 g
topnik 1	30 g

Farba zielona

Tlenek chromowy Cr_2O_3	10 g
topnik 1 lub 2	35 g

Farba niebieska

Tlenek kobaltowy CoO	10 g
tlenek cynkowy ZnO	15 g
topnik 1 lub 2	90 g

Każdy z podanych zestawów dokładnie mieszasz, wsypujesz do tygla szamotowego lub porcelanowego i nakrywasz go. Tygiel umieszcza się w trójkącie na statywie i zaczyna ogrzewać palnikiem gazowym.

Początkowo ogrzewać trzeba lekko, a po 10 minutach jak najintensywniej. Zawartość tygla musi się stopić i ujednorodnić. Przeciętna temperatura stapiania podanych zestawów wynosi 600–700°C. Taką temperaturę jesteś w stanie wytworzyć w tyglu, jeśli ogrzewać go będziesz gazowym palnikiem Meckera.

Od chwili stopienia się mieszaniny tygiel ogrzewaj jeszcze co najmniej przez 30 minut, po czym włóż ochronną rękawiczkę i jednym szybkim ruchem wylej jego zawartość do dużego naczynia z wodą.

Wskutek gwałtownego studzenia, stop popęka i pokruszy się na drobne kawałeczki. To właśnie jest nam bardzo na rękę, bo pigment mineralny przed użyciem musi być jak najdokładniej rozdrobniony. Małe ilości pigmentu możesz rozdrobnić przez pocieranie główką porcelanowego wałeczka na grubej tafli zmatowanego szkła. Natomiast większe ilości pigmentu musisz niestety pracowicie i w pocie czoła ucierać w moździerzyku. Aby zapobiec pyleniu, oraz stratom pigmentu, rozcierasz go na mokro, po zwilżeniu wodą.

Dokładnie już rozdrobniony pigment mineralny suszysz, po czym musisz go koniecznie przesiać przez bardzo gęstą tkaninę. Teraz, gdy już wiesz, co to są pigmenty mineralne oraz jak się je otrzmyuje, możemy przystąpić do omawiania kolejnych czynności procesu fotoceramiki.

Przygotowanie płyty szklanej

Płyta taka, o wymiarach nieco większych od wymiarów wyprojektowanego obrazu, jest podłożem przejściowym. Wywołany i utrwalony obraz przenosić z niej będziesz na powierzchnię ceramiki, po czym dopiero obraz zostanie wypalony.

Czystą i równą, bez rys i skaz, płytę szklaną kąpie się przez 30 minut w roztworze o składzie:

woda	100 cm^3
kwas solny HCl, 10 %	10 cm^3
dwuchromian potasu, $K_2Cr_2O_7$	2 g

Następnie płytkę spłukujesz wodą, suszysz, a przed wylaniem na nią emulsji powlekasz bardzo cienką warstewką gliceryny.

Wykonanie światłoczułej emulsji

Podaję Ci przepisy na najtypowsze składy emulsji światłoczułych.

1.	woda destylowana	100 cm^3
	białko kurze	20 cm^3
	miód prawdziwy, stopiony	15 cm^3
	dwuchromian amonu, $NH_4Cr_2O_7$	2 g
2.	woda destylowana	100 cm^3
	cukier spożywczy	5 g
	dekstryna biała	4 g
	gliceryna	7 kropli
	dwuchromian amonu lub sodu	2 g
3.	woda destylowana	100 cm^3
	roztwór amoniaku 10 %	5 cm^3
	białko kurze	20 cm^3
	klej kostny roztwór 10 %	20 cm^3
	dwuchromian amonu, $NH_4Cr_2O_7$	3 g

Dwuchromian amonu daje odbitki kontrastowe, zaś dwuchromian sodu – miękkie. Pamiętaj, że im więcej soli chromowych zawiera emulsja, tym więcej ona pracuje. Nadmiar jednak jest szkodliwy, ponieważ sole chromu mogą wtedy krystalizować na emulsji. Odwrotnie, gdy roztwory dwuchromianu są rozcieńczone, uzyskuje się duże kontrasty. Im więcej wprowadzisz do emulsji koloidów, tym więcej musisz dodać dwuchromianu.

Dodatki miedzi, gliceryny i cukru mają za zadanie niedopuszczenie do wytwarzania się na powierzchni emulsji zwartej twardej i gładkiej błonki. Dodatki te ułatwiają przyleganie do powierzchni cząstek farby ceramicznej.

Pokrywanie płyty szklanej emulsją

Emulsja mokra jest prawie niewrażliwa na światło. Natomiast w miarę schnięcia jej czułość na światło, jak wiesz, rośnie. O fakcie tym musisz specjalnie pamiętać podczas wykonywania płyt. Dlatego wykonywanie emulsji, jak i jej wstępne podsuszanie, możesz prowadzić przy świetle zwykłym, unikając jedynie bezpośredniej operacji promieni słonecznych. Jednak samo już suszenie i przechowywanie płyt może się odbywać tylko przy świetle pomarańczowym. Gdy przystępujesz do oblewania, to na środek już przygotowanej płytki wylej, ale z małej wysokości (aby uniknąć powstawania pęcherzy powietrza), porcję emulsji, a gdy ta rozleje się już po całej płycie, jej nadmiar zlej. Po 10 minutach schnięcia, aby zwiększyć równomierność grubości warstwy, wylewasz emulsję powtórnie. Suszenie, tak jak to było opisane w rozdziałach poprzednich, przeprowadzasz na obracającym się talerzu adaptera.

Uwaga: podczas suszenia nie wolno Ci jest przekroczyć temperatury 40°C, bo emulsja straci w sposób nieodwracalny swoją czułość.

Kopiowanie diapozytywu

Na suchą już warstwę emulsji kładziesz diapozytyw, całość przyciskasz płytką szklaną i obraz diapozytywowy kopiujesz optycznie. Do naświetlania użyć możesz światło słoneczne, lub też sztuczne źródło światła o dużej mocy, np. żarówkę 500 W. Czas naświetlania jest tu około 10-krotnie większy niż w

przypadku papierów chlorowych, ale za każdym razem czas ten musisz dobrać eksperymentalnie, bo światłoczułość emulsji chromianowych zmienia się w szerokich granicach wraz z jej składem, temperaturą i wilgotnością.

Musisz również pamiętać, że obrazu niedoświetlonego nie da się już poprawić. Natomiast obraz prześwietlony, jest łatwy do skorygowania przy wywoływaniu. Stąd płynie chyba jasny wniosek – starajmy się raczej obrazy prześwietlić, niż niedoświetlić.

Napylanie czyli wywoływanie obrazu

Na wstępie jeszcze jedna ważna wskazówka. – Stosowane przez Ciebie światłoczułe emulsje chromianowe są higroskopijne. Dlatego też, gdy panuje duża wilgotność powietrza, płytę, przed jej wywołaniem, musisz lekko, ale zaznaczam – tylko lekko, ogrzać; co najwyżej do 30°C. Dalej pamiętaj, że chłodna płyta wniesiona do ciepłego pomieszczenia natychmiast potnieje i przeciwnie – płyta ciepła w pomieszczeniu chłodnym nie chwyta wilgoci.

Wywoływać możesz tylko płytę ostudzoną, o temperaturze otoczenia. Dlatego szkło, na którym znajduje się naświetlona emulsja, kładziesz na grubej płycie szklanej lub blasze. W ten sposób szybko uzyskasz wyrównanie się temperatur. Aby ułatwić obserwację procesu wywoływania, pod szkło podłóż kartkę białego papieru.

Czynność wywoływania musisz wykonywać przy świetle pomarańczowym. Samo wywoływanie polega na przyprószeniu i bardzo lekkim potarciu naświetlonej płytki suchymi i dokładnie sproszkowanymi pigmentami mineralnymi. Czynność tę, która ma za zadanie przylepienie ziarenek mineralnego pigmentu w miejscach niezgarbowanych przez światło, wykonujesz za pomocą bardzo miękkiego pędzelka lub tamponu waty. Pigment rozprowadzasz po płycie ruchami kolistymi.

W miarę wywoływania, na płycie ukazują się najpierw miejsca odpowiadające cieniom, później odpowiadające półcieniom, wreszcie – światłu. Wywołany już obraz zbudowany jest z cząsteczek mineralnego pigmentu. Nadmiar pigmentu z płyty usuń pędzelkiem i wtedy, w celu mechanicznego utrwalenia obrazu, pokryj płytę bezbarwnym lakierem. Do tego celu możesz użyć bezbarwny lakier nitrocelulozowy lub lakier do włosów.

Ale uwaga: obraz utworzony z cząstek pyłu pigmentu mineralnego jest wyjątkowo delikatny. Jedno silniejsze przesunięcie pędzla i cały Twój dotychczasowy trud pójdzie na marne. Dlatego też do zabezpieczenia obrazu nie wolno jest stosować lakieru gęstego o dużej lepkości, i pod żadnym pozorem nie możesz go rozprowadzać pędzlem. Tak więc lakier celulozowy musisz rozrzedzić rozpuszczalnikiem nitro i dopiero takim rzadkim lakierem polewaj powierzchnię obrazu. Lakier nalewaj z małej wysokości na środek poziomo leżącej płyty i czekaj aż nadmiar sam spłynie.

Jeżeli natomiast chcesz użyć lakier do włosów w opakowaniu aerozolowym, to pamiętaj żeby dyszy rozpylacza zbytnio nie zbliżać do powierzchni lakierowanej. Co prawda, w takim przypadku rozpylony strumień lakieru pokryje Ci łatwo i szybko powierzchnię emulsji, ale za to przy okazji w sposób bardzo skrupulatny zdmuchnie z niej cząstki pigmentu mineralnego.

Operacja się więc uda, tylko pacjent jej nie przetrzyma. Aby do tego nie dopuścić, dysza rozpylacza musi się znajdować w odległości nie mniejszej niż 0,5 metra od powierzchni emulsji. Oczywiście, przy takiej odległości niemal 3/4 lakieru trafi nie na płytę, lecz w jej okolice, ale to trudno – są to koszty wygodnictwa, które ponieść musisz. Tak utrwalony i zabezpieczony obraz możesz już przenieść na wyrób ceramiczny.

Przenoszenie obrazu na przedmiot ceramiczny

Oto na płytce szklanej masz już gotowy obraz czy rysunek utworzony z ziarenek pigmentu mineralnego. Obraz ten spoczywa na podwarstwie koloidu, a od góry pokryty jest bardzo cienką powłoką lakieru.

Nadchodzi więc decydujący moment. Obraz, oczywiście wraz z podwarstwą koloidu, trzeba teraz przenieść na przedmiot ceramiczny, np. talerz czy szklankę. W celu oddzielenia podwarstwy koloidu od szkła, płytkę z obrazem umieść w kuwecie napełnionej roztworem o składzie:

czteroboran sodu, $Na_2B_4O_7 \cdot 12H_2O$	25 g
wodorotlenek sodu, NaOH	10 g
woda do objętości	1000 cm^3

Przed zanurzeniem, żyletką albo ostrym nożem przetnij emulsję w trzech narożach płytki. Płytkę umieść w podanym roztworze obrazem do góry.

W tym czasie zupełnie czysty przedmiot ceramiczny, np. kubek, wazonik czy talerz, włóż do naczynia z roztworem:

kwas octowy 3–5 %	15 cm^3
woda do objętości	1000 cm^3

Gdy na płycie szklanej zauważysz odstawanie i zwijanie się podciętych rogów emulsji, poruszaj płytką i czekaj, bo zaraz cała błona zacznie już odstawać. Pamiętaj, że niecierpliwość nie popłaca. Błonka z obrazem jest bardzo delikatna – jeden za mocny lub przedwczesny ruch i już wszystko zostanie zniszczone. A więc jak najwięcej spokoju i cierpliwości. Skoro w końcu cała błona odstanie od szkła, odetnij czwarty jej róg i, trzymając za dwa sąsiednie rogi, przenieś błonę do naczynia z roztworem kwasu octowego, w którym znajduje się przeznaczony do zdobienia przedmiot ceramiczny. Stroną, która dotykała do szklanej płyty, kładziesz błonkę na nowe podłoże.

Uwaga: Błonę z obrazem musisz nakładać na zdobiony przedmiot ceramiczny koniecznie pod powierzchnią roztworu.

Uprzedzam, że wszelkie usprawnienia, czyli próby nakładania błonki na powierzchnie ceramiczne na powietrzu, skończą się źle. Mianowicie, błona najprawdopodobniej się pomarszczy, a wtedy nie ma już mowy o jej wygładzeniu bez zniszczenia obrazu. Jeżeli jednak zabieg nakładania wykonasz pod powierzchnią roztworu, wówczas błonę łatwo da się nałożyć naciągniętą, bez fałd i zmarszczek.

Po przeniesieniu błony na powierzchnię ceramiki, przedmiot wyjmij, wysusz, a potem – w celu wyrównania brzegów – wykonaj tzw. ramkę. Ramkę taką po prostu malujesz miękkim pędzlem i farbą ceramiczną zarobioną terpentyną.

Wypalanie

No i wreszcie operacja finalna – wtopienie pigmentu mineralnego w szkliwo ceramiki. A więc po wysuszeniu i ewentualnym retuszu obrazu pyłem ceramicznym i malutkim pędzelkiem, bądź po wykonaniu ramki, cały przedmiot umieść w piecu elektrycznym.

W tym miejscu uprzedzam Cię, że wszelkie piekarniki w domowych kuchniach gazowych do tego celu się nie nadają.

– *Dlaczego?* – próbujesz się targować.

Bo uzyskiwane w nich temperatury wynoszą 200–300°C, a Ty musisz ogrzewać do 850–900°C.

Przedmioty czy przedmiot porcelanowy wkładasz oczywiście do pieca zupełnie zimnego i dopiero po jego załadowaniu i zamknięciu rozpoczynasz powolne ogrzewanie.

Trwałe wtopienie pigmentu mineralnego w szkliwo następuje po 30 minutach ogrzewania w temperaturze 850–900°C. Po tym czasie piec wyłączasz i pozwalasz mu wraz z zawartością powoli ostygnąć.

* * *

Na zakończenie jeszcze kilka słów o podłożach.

Zawodowi fotoceramicy oprócz filiżanek, płytek ceramicznych, talerzy itp. używają też owalne porcelanowe medaliony produkowane specjalnie do tego celu. Tobie, jako amatorowi, trudno jest zdobyć klasyczny porcelanowy medalion. Ale nie jest to znowu trudność nie do pokonania. Jeżeli więc chcesz koniecznie na medalionie wykonać obraz czy rysunek, wtedy medalion możesz wykonać sam. W tym celu z dna płaskiego porcelanowego lub fajansowego talerza, za pomocą polewanej wodą tarczy szlifierskiej, wycinasz odpowiedni kształt, po czym starannie zaokrąglasz i wyrównujesz jego brzegi. Gdyby natomiast zaszła potrzeba wykonania w takim medalionie otworu, to wycinasz go odpowiedniej średnicy rurką oprawioną w uchwyt wiertarki. Pod czołową powierzchnią obracającej się poziomo rurki doprowadź zdarty z papieru proszek ścierny zarobiony na pastę wodą lub terpentyną.

* * *

Życzę Ci gorąco, abyś przełamał wszystkie trudności związane z wykonaniem pigmentów oraz abyś znalazł dostęp do pieca elektrycznego zapewniającego odpowiednio wysoką temperaturę. W sumie życzę Ci, abyś mógł wykonać zdobienia metodą fotoceramiki. Jeżeli jednak tego nie osiągniesz, to chociaż teoretyczne poznanie toku postępowania, również Ciebie wzbogaci.



JUŻ DO ODWROTU GŁOS TRĄBKI WZYWA

Zajęci różnego rodzaju emulsjami światłoczułymi, srebrowymi, żelazowymi, chromianowymi i obrazami wykonywanymi na najróżniejszych nietypowych podłożach, ani się spostrzegliśmy, jak nagle, słowami harcerskiej piosenki, *już do odwrotu głos trąbki wzywa.* No cóż, na miłych sercu zajęciach czas mija szybko i przychodzi już pora, aby się pożegnać.

Zanim jednak znów powiemy sobie tradycyjnie:

– Do zobaczenia w następnej pozycji serii „Chemia dla Ciebie", – chcę Ci jeszcze przytoczyć wyjątek z listu, jaki niedawno otrzymałem. Oto on:

„Szanowny Panie! Od lat jestem czytelnikiem Pana książek.

Z wykształcenia jestem mechanikiem, ale chemia to moje hobby. Ostatnio postanowiłem w suterenie urządzić sobie małą galwanizernię dla celów, z tym się wcale nie kryję, zarobku. Wszystko urządziłem według przepisów z Pana „Galwanotechniki", najczęściej mnożąc przez 10 ilości i rozmiary. Rozumiem, że z powodu niedostępności cyjanków, muszę się ograniczyć do innych roztworów. I o to nie mam żalu. Chciałbym się jednak Pana spytać, dlaczego spotykają mnie takie różne niepowodzenia, chociaż przez tyle poprzednich lat miałem sporo sukcesów i satysfakcji w moim małym laboratorium".

Aby uniknąć w przyszłości podobnych listów i pretensji po lekturze i tej książeczki, od razu wyjaśniam Tobie i innym Czytelnikom

– książeczki z serii „Chemia dla Ciebie" są przeznaczone dla amatorów eksperymentu, hobbistów, a nie dla rzemieślników prowadzących zawodowo zakłady czy warsztaty;

– podawane przepisy są często nieekonomiczne w produkcji seryjnej;

– przebieg i szybkość wielu reakcji jest inna w skali probówkowej a inna już w zlewce o pojemności 1 dm^3;

– przechodząc od ilości probówkowych do półtechniki (objętości 3–5 dm^3) nie wolno jest mechanicznie przemnożyć wszystkich ilości oraz wymiarów np. przez 10 czy 20;

– przemnożenie przez jakąkolwiek liczbę nie uczyni z chemika-hobbisty chemika-fachowca.

W zakończeniu każdej książeczki z serii „Chemia dla Ciebie" podawałem Ci zawsze odpowiednią literaturę. Tym razem mam specjalne kłopoty. – Przeglądam spisy książek, wertuję bibliotekę własną i inne. Wszystko bez większych rezultatów

I cóż ja Ci mogę doradzić? Już wiem.

Po pierwsze zaopatrz się w dobry poradnik dla początkującego fotografa. Na ogół jest ich sporo w sprzedaży. Może to być również kolejne wydanie *Fotografii* Tadeusza CYPRIANA, choć ta książka jest już przeznaczona dla bardziej zaawansowanego czytelnika. Takie książki uzupełniają to, co było powiedziane na tych stu kilkudziesięciu stronicach i pomogą Ci uporządkować sobie podstawowe wiadomości z fizyki i zakresu fotografii. *Ale co z tą fotochemią?*

Niestety tu pozycji popularnych nie znajdziesz. Stąd zmuszony jestem podać Ci w tym miejscu jako lekturę uzupełniającą książki przeznaczone dla fachowców, a więc opracowania już techniczne lub wprost monografie. Dodatkowa trudność to fakt, że książki te są najczęściej wyczerpane od lat i stąd dostępne są tylko w bibliotekach i to bibliotekach fachowych, np. *Naczelnej Organizacji Technicznej* – NOT.
A oto one:

Chyżewski E.: *Chemia fizyczna niektórych zjawisk życia.* PWN 1959.
Dorociński J.: *Chemigrafia.* PWS. 1961.
Różewicz E.: *Technika zdobienia ceramicznego.* Arkady 1958.
Simons J. P.: *Fotochemia i spektroskopia.* PWN 1976.
Sommer S.: *Fotografia na materiałach nietypowych.* FAW 1955.
Vademecum fotografa (oprac. S. Sommera). FAW 1956.

Mam nadzieję, że za jakiś czas spotkamy się raz jeszcze. Listy Twoje i Twoich kolegów nasunęły mi znowu sporo tematów. Tym razem nie dotyczą one jakiejś określonej, wydzielonej części chemii. Mają za to jedna, ale dla Ciebie bardzo

ważną cechę – mianowicie odczynniki i surowce potrzebne do ich przeprowadzenia są stosunkowo łatwo dostępne. A z tym, Ty sam wiesz to bardzo dobrze, stale są kłopoty.

Do zobaczenia więc znów na kartach następnej książeczki, do zobaczenia na bazarze chemicznym, albo ściślej w *Bazarze chemicznym.*



SPIS TREŚCI



ISBN 83-02-00672-6